FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

129. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
1949

Z.anal. Chem.

Preis M 8.80

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.
Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.
Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von M 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.
Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderabdrucke.
Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 129 Heft 2

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Erler, Karl, Maßanalytische Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen mit Natriumthiosulfat unter Einsparung von Jod 93
Sarudi (v. Stetina), Imre, Zur Analyse des Bleiglanzes 96
Sarudi (v. Stetina), Imre, Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat 100
Hacker, Willy, Agnes Zimmermann und **Heinz Rechmann,** Über die rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen. Mit 6 Textabbildungen 104
Bencze, Béla, Ein neuer Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Mit 2 Textabbildungen 125
Böhme, Horst, Über die quantitative Bestimmung von Senfölen 129
Diemair, Willibald und **Günther Sobel,** Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen. Mit 7 Textabbildungen 135
Diemair, Willibald und **Gisela Manderscheid,** Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D. Mit 4 Textabbildungen 154

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (Erich Müller; G. Schwarzenbach) 165
Ferroäthylendiamminsulfat 166
Redoxindikator (F. Wm. Cagle und G. F. Smith) 166
Genauigkeit visueller Extinktionsmessungen an den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches (G. Kortüm; P. H. Keck) 167

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Jena.

Maßanalytische Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen mit Natriumthiosulfat unter Einsparung von Jod.

Von

KARL ERLER.

(Eingegangen am 25. März 1948.)

Halogeno-Komplexverbindungen des zweiwertigen Kupfers neigen allgemein zur Reduktion unter Bildung von beständigen einwertigen Kupferkomplexen, so daß bei Vorhandensein geeigneter, selbst schwacher Reduktionsmittel, sich dieser Vorgang sehr rasch und quantitativ vollzieht. Auch die Reduktion FEHLINGscher Lösung durch Aldehyde ist ein Beispiel für dieses Verhalten des Kupfers. Die große Beständigkeit des Komplex-Ions $[Cu(CN)_4]'''$ im Vergleich zum unbeständigen Ion $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ ist ein anderes Beispiel für diese Tatsache. Ein analoges Verhalten zeigt sich auch im Ion $[CuBr_4]''$, das, ebenfalls unbeständig, leicht in den entsprechenden Komplex $[CuBr_4]'''$ übergeht. Diese Tendenz des Kupfers erklärt sich ohne weiteres bei Betrachtung der Elektronenkonfiguration dieses Metalls. Komplexverbindungen des einwertigen Kupfers weisen hinsichtlich der Elektronenhülle des Zentralatoms eine Konfiguration auf, die der des Kryptons entspricht, während den zweiwertigen Kupferkomplexen jeweils ein Elektron zu dieser Konfiguration fehlt. Naturgemäß besitzen deshalb diese zweiwertigen Kupferkomplexe mehr oder weniger ausgeprägt die Tendenz, das eine fehlende Elektron aufzunehmen, d. h. sie werden leicht reduziert. Wenn nun der Übergang der einen Wertigkeitsstufe in die andere rasch und quantitativ verläuft, so scheint die Verwendungsmöglichkeit eines solchen Reduktionsvorganges für maßanalytische Bestimmungen ohne weiteres gegeben, zumal dann, wenn der Übergang der zweiwertigen in die einwertige Verbindung mit einem intensiven Farbwechsel verbunden ist. Die oben angeführten Verbindungen $[CuBr_4]''$ bzw. $[CuBr_4]'''$ erfüllen diese gestellten Anforderungen in gutem Maße. Der Kupfer(II)-Komplex, der als Natrium- oder Kaliumsalz auch präparativ leicht darstellbar ist, krystallisiert in schwarz-violetten Krystallen, während der einwertige Kupferkomplex farblos ist.

Vorversuche zur Ermittlung eines geeigneten Reduktionsmittels ergaben, daß die Reduktion mit Natriumthiosulfat auf der Umsetzung Thiosulfat → Tetrathionat in schwach schwefelsaurer oder neutraler Lösung so abläuft, daß die für eine maßanalytische Bestimmung geforderten Bedin-

gungen erfüllt sind. Der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt erfolgt mit genügender Schärfe, doch können zur besseren Erkennung des Äquivalenzpunktes eine Spur Kaliumjodid und 2 ml Stärkelösung zugefügt werden. Dann verläuft die Indikation in der für die Jodometrie charakteristischen Weise. Aus der Tatsache, daß einerseits der erwähnte Komplex aus Kaliumjodid Jod freimacht und daß andererseits die Oxydation des Thiosulfats nur bis zum Tetrathionat verläuft, läßt sich der Schluß ziehen, daß das Kupfer in der vorliegenden Komplexverbindung ein Oxydationspotential entwickelt, das zwischen dem des Broms und dem des Jods liegen muß, denn ein dem Brom entsprechendes Oxydationspotential müßte das Thiosulfat bis zum Sulfat oxydieren. Hingegen zeigt die Freimachung von Jod aus Jodiden an, daß das Kupfer im Komplex ein größeres Oxydationspotential als das Jod haben muß, wobei allerdings auch angenommen werden darf, daß die Abscheidung von Jod durch aus sekundärer Dissoziation des Komplexes stammende freie Kupfer-Ionen verursacht wird, die auf die bekannte Weise mit Jodid-Ionen reagieren. Eine direkte Messung des Oxydationspotentials des Komplexes $[CuBr_4]''/[CuBr_4]'''$ konnte nicht durchgeführt werden.

Ausführung der Titrationen.

Man läßt die zu titrierende Kupfersalzlösung in 10–20 ml gesättigter NaBr-Lösung einlaufen. (Infolge größerer Löslichkeit ist NaBr besser anwendbar als KBr.) Für die in nachfolgender Tabelle angegebenen Kupfermengen wurden jeweils 15 bis 20 g Natriumbromid verwendet. Bei größeren Mengen Kupfer ist immer darauf zu achten, daß ein sehr großer Brom-Ionen-Überschuß vorliegt, da sich nur dann der Komplex vollständig bildet. Die Reduktion des entstandenen Komplexes wird bei Zimmertemperatur mit 0,1 n Thiosulfatlösung durchgeführt. Gegen Ende ist langsamer zu titrieren. Zur besseren Erkennung des Äquivalenzpunktes können gegen Ende der Titration, das sich durch Aufhellen der dunklen Farbe bemerkbar macht, etwa 0,1 g KJ und 2 ml Stärkelösung zugesetzt werden. Mit oder ohne Jod-Stärke-Indikator wird dann auf Farblos titriert. Die Lösung bläut bei Verwendung von Jodkalium-Stärke nach einigen Minuten nach. Die Titration kann in neutraler oder saurer Lösung durchgeführt

Vorgelegte Menge Cu in mg	Gefundene Menge Cu in mg	Fehler %	Mol. Konzentration der Lösung an $Cu^{''}$-Ionen
1,90	1,91	+0,52	27×10^{-4}
3,81	3,83	+0,52	51×10^{-4}
9,53	9,51	—0,21	13×10^{-3}
19,07	19,09	+0,11	15×10^{-3}
38,14	38,17	+0,08	$2{,}1 \times 10^{-2}$
95,35	95,33	—0,02	$2{,}5 \times 10^{-2}$
190,71	190,72	+0,005	$2{,}7 \times 10^{-2}$

werden. Zur Durchführung in saurer Lösung wird $^1/_2$ ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Die Empfindlichkeit und die Fehlergrenze der Methode gehen aus nachfolgender Tabelle hervor. Nach oben hin ist eine Begrenzung der zu bestimmenden Kupfermenge nicht vorhanden. Man muß lediglich für entsprechend großen Brom-Ionen-Überschuß sorgen. Die Einstellung der Thiosulfatlösung erfolgt nach der angegebenen Arbeitsvorschrift mit einer Kupferlösung, deren Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt wurde. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 0,1 Grammäquivalent Kupfer.

Die Methode ist auch geeignet zur indirekten maßanalytischen Bestimmung von Substanzen, deren Reduktionspotential ausreicht, um den zweiwertigen Kupferkomplex zum einwertigen zu reduzieren. Durchgeführt wurde diese indirekte Bestimmung mit SO_3''- bzw. $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Für die indirekte Bestimmung der SO_3''- bzw. $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen wird in eine konzentrierte Bromid-Ionenlösung eine abgemessene Menge Kupfer-Ionenlösung einlaufen gelassen, deren Gehalt auf die in der obigen Arbeitsvorschrift angegebenen Weise bestimmt wurde. Die zu bestimmende Menge an SO_3''- bzw. $Sn^{\cdot\cdot}$-Lösung wird zugesetzt und die Mischung schwach angesäuert. Die überschüssige, nicht reduzierte Menge Kupfer wird nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift zurücktitriert. Infolge der leichten Oxydierbarkeit des zweiwertigen Zinns in saurer Lösung muß bei der Bestimmung des Zinns unter CO_2-Atmosphäre gearbeitet werden. Die Berechnung der Ergebnisse erfolgt nach folgender Formel: $(a-b) \times 0{,}1$ Grammäquivalent SO_3''- bzw. $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen. a ist dabei die Menge an 0,1 n Thiosulfatlösung, die der vorgelegten Kupfer-Ionenmenge entspricht und b die zur Rücktitration des Kupfers verbrauchte Thiosulfatmenge. In den beiden folgenden Tabellen sind die Ergebnisse einiger durchgeführter indirekter Bestimmungen angegeben.

1. SO_3''-Bestimmung.

Vorgelegte Menge $Cu^{\cdot\cdot}$ in mg	Mol. Konzentration der Lösung an $Cu^{\cdot\cdot}$	Gegebene Menge SO_3''-Ionen in mg	Gefundene Menge SO_3''-Ionen in mg	Fehler %
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	15,78	15,69	—0,1
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	15,78	15,77	—0,08
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	31,56	31,43	—0,4
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	31,56	31,51	—0,2

2. $Sn^{\cdot\cdot}$-Bestimmung.

Vorgelegte Menge $Cu^{\cdot\cdot}$ in mg	Mol. Konzentration der Lösung an $Cu^{\cdot\cdot}$	Gegebene Menge $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen in mg	Gefundene Menge $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen in mg	Fehler %
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	27,29	27,26	—0,1
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	27,29	27,21	—0,3
50	$1{,}5 \times 10^{-3}$	27,29	27,29	±0

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren angegeben, das die rasche und einfache maßanalytische Bestimmung von Kupfer(II)-Ionen im neutralen oder sauren Medium mittels Thiosulfats unter Einsparung von Jod gestattet. Der Methode liegt die Umsetzung des Komplexions $[CuBr_4]''$ mit Thiosulfat zu $[CuBr_4]'''$ und S_4O_6'' zugrunde:

$$2\,[CuBr_4]'' + 2\,S_2O_3'' = 2\,[CuBr_4]''' + S_4O_6''.$$

Dieses Verfahren kann indirekt zur Bestimmung von SO_3'' und $Sn^{\cdot\cdot}$ verwendet werden.

Herrn Prof. Dr. F. Hein, dem Direktor des Institutes für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für seine Unterstützung.

Dr. Karl Erler, (15b) Jena, Institut für anorg. Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Oberer Philosophenweg 14.

Aus der Landwirtschaftlich-Chemischen u. Paprika-Versuchsstation Szeged, Ungarn.

Zur Analyse des Bleiglanzes.

Von

Imre Sarudi (v. Stetina).

(Eingegangen am 12. April 1948.)

Das Lösen des Erzes geschieht allgemein mit oxydierenden Lösungsmitteln (Salzsäure-Salpetersäure, rauchende Salpetersäure), wobei Bleisulfat gebildet wird. Die Bestimmung des Bleies muß in solchen Fällen als $PbSO_4$ erfolgen. Die so erhaltene Auswaage ist niemals rein, sie enthält die Gangart und nicht zu vernachlässigende Mengen des fast immer anwesenden Eisens[1]. Auch erfordert die Bleisulfatmethode eine gewisse Übung des Analytikers.

Es war also angezeigt, eine Auflösungsmethode mit nicht oxydierenden Reagenzien zu finden, wobei das Blei schließlich nicht als Sulfat vorliegt und so durch eine andere, genauere sowie leichter ausführbare Methode bestimmbar ist.

Als nicht oxydierende Lösungssäure empfehlen manche Analytiker starke Salzsäure. Dies bringt aber die Notwendigkeit mit sich, das Bleichlorid je

[1] Derartige positive Fehler können durch Minusfehler, bedingt durch die Löslichkeit des Bleisulfats, nahezu aufgehoben werden.

nach der Bestimmungswahl in das Sulfat oder Nitrat überzuführen, da mit einer Lösung, die Bleichlorid (teilweise ungelöst, teilweise gelöst) enthält, ohne Verjagung der Salzsäure analytisch nichts anzufangen ist. Auch ist die Trennung von der Gangart mit Hilfe von kochendem Wasser (um das Bleichlorid in Lösung zu halten) wenig angenehm. Meinen Erfahrungen nach ist diese Arbeitsweise hauptsächlich deswegen nicht zu empfehlen, weil die Umsetzung mit Salzsäure sich nicht vollständig vollzieht. Ein Teil des Erzes, hauptsächlich der Schwefelkies, bleibt dabei ungelöst, was die Zugabe von Salpetersäure notwendig macht und wodurch das Blei teilweise als Sulfat ausfällt. Bei Erzen, die an Schwefelkies reich sind, bietet die Lösung mit Salzsäure also keine Vorteile.

Ich wendete als Lösungssäure zuerst 20–30%ige Überchlorsäure an. Bei Kochtemperatur löst diese den größten Teil des Bleiglanzes auf, ohne aber den Schwefel zu oxydieren. Der Schwefel entweicht dabei als Schwefelwasserstoff. Die restlichen Erzteile lösen sich aber erst auf, nachdem die Säure durch das Einkochen schon konzentriert geworden ist. Die konzentrierte Überchlorsäure wirkt aber bereits oxydierend, so daß nach erfolgtem restlosen Umsatz in der Erzlösung immer einige Milligramme Bleisulfat vorliegen.

Die Bildung des Bleisulfats läßt sich aber fast gänzlich (bis auf einige Zehntelmilligramme an $PbSO_4$) vermeiden, wenn man das Erz in einem Gemische von konz. Salzsäure und 20%iger Überchlorsäure löst. Die beim Kochen immer konzentrierter werdende Überchlorsäure löst sämtliche Erzteile auf, bevor die hochkonzentrierte Säure oxydierend wirkt. Durch das darauffolgende Einengen der Flüssigkeit wird die Salzsäure durch die Überchlorsäure gänzlich verjagt. Nach Klären der Flüssigkeit mit wenig Salpetersäure erhält man schließlich eine sulfat- und chloridfreie klare Lösung. Die neben der Gangart vorhandene, einige Zehntelmilligramme betragende Bleisulfatmenge läßt sich bei Präzisionsanalysen leicht in Nitrat umwandeln und von der Gangart trennen.

Als Bestimmungsart für Blei ist die Bestimmung als PbS nach O. BRUNCK[1] sehr geeignet. Wird aus einer ganz schwach salpetersauren, höchstens 3% HNO_3 enthaltenden Bleinitratlösung, die kein Chlorid enthält, das Blei bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man formelgerecht PbS. Der Niederschlag besitzt alle guten analytischen Eigenschaften. Dieses mikrokrystalline Schwefelblei sieht dem feingepulverten Bleiglanz ganz ähnlich. Es setzt sich vorzüglich zu Boden, ist dicht, läßt sich in Filtertiegel sehr gut und schnell abfiltrieren, kann ohne Oxydationsgefahr mit reinem Wasser gewaschen und im gewöhnlichen Trockenschrank getrocknet werden. Bei der angegebenen HNO_3-Konzentration wird bei Zimmertemperatur der Schwefelwasserstoff nicht oxydiert, daher wird kein

[1] BRUNCK, O., Diese Z. **113**, 385 (1938).

Schwefel ausgeschieden. Liegt dreiwertiges Eisen vor, so wird natürlich Schwefel frei ($Fe''' + H_2S \rightarrow Fe'' + S + 2H'$). Dieser fremde Schwefel kann aber dem Niederschlag durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden, wobei keine Peptisation des Schwefelbleis befürchtet werden muß. Bei größeren Schwefelmengen wird durch Erhitzen des Niederschlages im H_2S-Strom auf 270–300° die formelgerechte Auswaage erhalten.

Nach eigenen Versuchen erhält man den gleich beschaffenen Niederschlag, wenn aus schwach überchlorsaurer, etwa 4% $HClO_4$ enthaltender Lösung gefällt wird.

Die Bleiglanzanalyse wird wie folgt ausgeführt: Man übergießt etwa 0,5 g des feingepulverten Erzes in einem 300 ml-KJELDAHL-Kolben mit 10 ml Salzsäure (1,19) und 20 ml einer 20%igen Überchlorsäure und hält das Säuregemisch mit kleiner Flamme im Kochen. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis die Dämpfe der Überchlorsäure reichlich entweichen. Ein weiteres, etwa 5 Min. langes Erhitzen bewirkt die vollständige Verjagung der Salzsäure. Nach dem Erkalten fügt man zur stark milchig getrübten Flüssigkeit 20 ml Wasser und 2 ml konz. Salpetersäure und erwärmt[1] kurze Zeit. Die Lösung wird dabei wasserklar.

Die abfiltrierte Gangart[2] wäscht man mit heißem Wasser aus und sättigt darauf das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat (150–180 ml) mit Schwefelwasserstoff. Die Fällung ist nach ½–¾ Stunden beendet. Das Schwefelblei wird in einem SCHOTTschen Filtertiegel 1G4 gesammelt, einige Male mit kaltem Wasser und schließlich zwecks Entfernung des fremden Schwefels mit Weingeist, Äther und Schwefelkohlenstoff gewaschen. Je 5–10 ml des letzteren bringt man unter Ausschaltung des Vakuums auf den Niederschlag und saugt nach je 2–3 Min. langer Einwirkungsdauer ab. Der zuletzt nochmals mit Weingeist gewaschene Niederschlag wird bei 100–110° getrocknet und als PbS gewogen.

Zur Kontrolle (ob der Fremdschwefel gänzlich entfernt ist) kann der Niederschlag im STOCK-STÄHLERschen Heizblock im trockenen H_2S-Strom bei 270–300° erhitzt werden.

Das folgende Kontrollverfahren dient zur Prüfung auf fremde Metallverbindungen, z. B. Kupfersulfid: Der Filtertiegel wird neben einem Schälchen mit roter rauchender Salpetersäure und neben einem anderen mit etwas Brom unter einer Glasglocke über Nacht gehalten. Dabei geht das Schwefelblei gänzlich in Sulfat über. Man setzt den Tiegel dann an die Luftpumpe und wäscht den Niederschlag mit 2 n Schwefelsäure[3] und schließlich mit Weingeist einigemal aus. Den Filtertiegel erhitzt man sodann mit mäßiger Flamme in einem Glühteller. (Hier können auch Glasfrittentiegel verwendet werden.) Ist Kupfer anwesend, so geht es beim Auswaschen mit 2 n Schwefelsäure in das Filtrat über.

Analysenbelege:

A. *Bleibestimmung im Bleiglanz.*

I. Bestimmung als PbS:	72,29	72,28 % Pb
II. Bestimmung als $PbSO_4$:	72,24	72,36 % Pb.

[1] Wegen des Stoßens des Kolbeninhaltes ist es besser, durch Einsenken des Kolbens in das kochende Wasserbad als über freier Flamme zu erhitzen.

[2] Das Filter prüft man mit H_2S-Wasser. Bräunung: PbS. Dieses wird mit wenig heißer 2n Salpetersäure abgelöst und das Filtrat zur Hauptlösung gegeben.

[3] Zwecks Entfernung der kondensierten Salpetersäure.

B. *Praktisch vollständige Analyse eines Bleiglanzes.*

	I.	II.
Pb	72,29 %	72,30 %
Fe	6,95 %	6,80 %
Zn	0,55 %	0,45 %
As	0,38 %	0,38 %
S	19,56 %	19,56 %
SiO_2	0,13 %	0,23 %
	99,86 %	99,72 %

I. Das Erz wurde in dem Gemisch von Salzsäure und Perchlorsäure gelöst und das Blei als PbS bestimmt.

II. Etwa 1 g Erz wurde mit Lungeschem Säuregemisch oxydiert. (Über Nacht kalt stehen gelassen.) Nach Zugabe von 4 ml H_2SO_4 (1:1) wurde das Blei vollständig gefällt und als $PbSO_4$ gewogen.

Die Schwefelbestimmung erfolgte auf trockenem Aufschlußwege nach Fresenius. Die Methode von Vortmann (Aufschluß mit $KMnO_4 + Na_2CO_3$) führt bei Bleiglanz zu viel zu niedrigen Schwefelwerten. So fand ich in dem obigen Erz nur 16,7 und 14,1% S. Eisenkies, Zinkblende, Kupferkies und Grauspießglanz liefern dagegen nach der Arbeitsweise von Vortmann gute Schwefelwerte.

C. *Bleibestimmungen als PbS in reinen Bleisalzlösungen.*

a) *Salpetersaure Bleilösung* (Granuliertes Blei „zur Analyse" von Merck in HNO_3 gelöst).

Angewendet Pb	Gefunden Pb	Differenz
g	g	mg
0,1055	0,1055	± 0,0
0,1174	0,1174	± 0,0
0,2008	0,2009	+ 0,1

b) *Überchlorsaure Bleilösung* (Bleicarbonat „gefällt reinst" von Kahlbaum, in 30%iger Überchlorsäure gelöst).

Berechnet Pb	Gefunden Pb	Differenz
g	g	mg
0,1007	0,1008	+ 0,1
0,2518	0,2519	+ 0,1
0,3016	0,3014	— 0,2

D. *Bleigehalt des Bleicarbonats (Berechnet 77,54 % Pb).*

1.	2.	3.	4.
Bestimmt als PbS nach obiger Methode (Mittel von 4 Bestimmungen)	Als PbS bestimmt nach O. Brunck	Als $PbSO_4$ bestimmt durch Überführung des vorher ausgewogenen PbS-Niederschlags	Als $PbCrO_4$ bestimmt
77,52 %	77,52 % 77,59 %	77,48 %	77,47 %

Direktor Dipl.-Ing. Imre Sarudi, Szeged, Valéria t. 10 (Ungarn).

Aus der Landwirtschaftlich-Chemischen u. Paprika-Versuchsstation Szeged, Ungarn.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat.

Von

Imre Sarudi (v. Stetina).

(Eingegangen am 12. April 1948.)

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch direkte Wägung des scharf getrockneten Molybdänniederschlages ist den klassischen Methoden der analytischen Chemie zuzuzählen. Nach V. Eggertz[1], R. Finkener[2], F. Hundeshagen[3] hat der gefällte Niederschlag die Zusammensetzung $(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 2\,HNO_3 \cdot H_2O$, nach längerem Erhitzen auf 160–180° hinterbleibt $(NH_4)_3\,PO_4 \cdot 12\,MoO_3$. Finkener und Hundeshagen stellten fest, daß die auf diese Weise erhaltene Auswaage nicht ganz formelrichtig ist, die Autoren verwenden also empirische Umrechnungsfaktoren.

Die unmittelbare Wägung des Molybdänniederschlages zeichnet sich durch Einfachheit und kürzere Arbeitszeit gegenüber den üblichen Ausführungsvorschriften aus, bei denen die Phosphorsäure nach Auflösen des Molybdatniederschlages in Ammoniak schließlich als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt wird.

Bei meinen Versuchen befolgte ich die Fällungvorschrift von R. Woy[4], zu der folgendes zu bemerken ist:

1. Nach Woy soll man den gefällten Molybdatniederschlag vor dem Filtrieren $^1/_4$ Stunde stehen lassen. Diese Zeit ist meiner Erfahrung nach zu kurz bemessen. Das vollständige Erkalten der Fällungsflüssigkeit muß unbedingt abgewartet werden, sonst fällt aus dem Filtrat immer noch etwas Niederschlag aus. Dies ist besonders bei kleineren Phosphorsäuremengen zu beachten; durch unvollständiges Ausfallen können recht beträchtliche Minusfehler entstehen. Hier ist sogar die Einhaltung einer längeren Wartezeit nach dem Erkalten angezeigt.

2. Als Filtertiegel sind am besten Porzellanfrittentiegel mit der Bezeichnung A 2 geeignet. Glasfiltertiegel 1 G 4 sind für den Ammoniumphosphormolybdat – Niederschlag etwas durchlässig, die Flüssigkeit läuft beim Auswaschen meist etwas trübe durch das Filter.

3. Der scharf getrocknete Niederschlag $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ zieht ziemlich viel Feuchtigkeit an, weshalb die Filtertiegel in gut verschließbaren

[1] Jahresber. J. Liebig u. H. Kopp: **1860**, 620.
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1638 (1878); vgl. diese Z. **21**, 566 (1882).
[3] Diese Z. **28**, 141 (1889).
[4] Chem. Ztg. **21**, 442, 469 (1897).

Wägegläsern getrocknet, in den verschlossenen Gefäßen abgekühlt und darin gewogen werden sollen.

Versuche. Gewichtszunahme eines im Glasfiltertiegel 1 G4 zu 2,4293 g gewogenen Niederschlages im geöffneten Wägeglas:

nach 5 Minuten: 1,0 mg
nach 10 Minuten: 2,2 mg
nach 15 Minuten: 3,2 mg
nach 20 Minuten: 4,0 mg.

Gewichtszunahme eines im Porzellanfiltertiegel A 2 zu 1,2870 g gewogenen Niederschlages im geöffneten Wägeglas:

nach 5 Minuten: 0,6 mg
nach 10 Minuten: 1,5 mg
nach 15 Minuten: 2,4 mg.

In diesem Falle wird die Feuchtigkeit langsamer aufgenommen, weil der Niederschlag eine kleinere Oberfläche besitzt.

4. Das von mehreren Analytikern erwähnte Grünlichwerden des gelben Niederschlages bei 160–180° findet nur in kaum merkbarem Maße statt. Der wiederholt empfohlene Zusatz von wenig Ammoniumnitrat und Ammoniumcarbonat ist zu unterlassen, da er nur schaden kann.

5. Der bei 160° getrocknete Niederschlag $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ enthält theoretisch 3,783% P_2O_5. Ich fand den P_2O_5-Gehalt als Mittel von 13 in Tab. 2 angeführten Analysen (für P_2O_5-Mengen 0,1 bis 0,05 g) zu 3,772%.

(Die Einzelwerte sind: 3,770, 3,771, 3,769, 3,767, 3,769, 3,774, 3,775, 3,769, 3,776, 3,773, 3,779, 3,775%; Mittel 3,772%. Die Abweichungen vom Mittel betragen höchstens + 0,007% bzw. — 0,005%).

Der Umrechnungsfaktor ist also 0,03772, oder abgerundet 0,0377. Dieser Faktor weicht nur um etwa 0,27% vom theoretischen Faktor ab. Der von Hundeshagen angegebene und von F. P. Treadwell[1] bestätigte Faktor 0,03753 ist nach meinen Versuchen etwas zu niedrig. Die Unterschiede sind vermutlich auf die verschiedene Arbeitsweise zurückzuführen.

Die P_2O_5-Bestimmung ist nach meinen Versuchen wie folgt durchzuführen:

Lösungen:

a) 30 g Ammoniummolybdat im Liter
b) 340 g Ammoniumnitrat im Liter
c) 4 n Salpetersäure (ungefähr 25%ig)
d) 4 n Ammoniaklösung
e) 1%ige Salpetersäurelösung als Waschflüssigkeit.

Die chloridfreie, ganz schwach salpetersaure, 50 ml betragende Lösung, die 0,001–0,1 g P_2O_5 enthält, wird je nach P_2O_5-Gehalt mit den in Tabelle 1 A angegebenen Mengen Salpetersäure und Ammoniumnitrat versetzt. Man erhitzt die Lösung bis zum Blasenwerfen, ebenso die zur Fällung nötige Menge der Molybdatlösung. Letztere wird in dünnem Strahl zur beständig umgeschwenkten Flüssigkeit gegeben. Zur Molybdatzugabe bedient man sich eines 120–150 ml fassenden Kugeltrichters mit enger Auslaufsspitze und geradem Glashahn oder Mohrschem Hahn. Die Molybdatlösung wird zweckmäßig durch die Öffnung eines durchlochten Uhrglases zugegeben. Nach beendeter Fällung schwenkt man das Becherglas noch 1–2 Min. um und stellt es sogleich in kaltes Wasser. Das Kühlwasser wird nötigenfalls

[1] Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Bd., 11. Aufl., S. 373.

zeitweise erneuert. Nach mindestens 2stündigem Stehen gießt man die klare Flüssigkeit durch ein mittelhartes Filter (SCHLEICHER-SCHÜLL Nr. 589[2] oder 597) und dekantiert einmal mit 1%iger Salpetersäure. Dann stellt man das Fällungsgefäß unter den Trichter und läßt die zum Lösen des Niederschlages nötige Menge an 4 n Ammoniak (vgl. Tab. 1 B) durch das Filter in das Becherglas fließen. Nachdem der Niederschlag durch Umrühren mit einem Glasstab gelöst wurde, gießt man die in Tab. 1 B an-

Tabelle 1. *Die nötigen Mengen an Reagensflüssigkeiten. A. Erste Fällung.*

P_2O_5 in g	Ammoniummolybdatlösung ml	4 n Salpetersäure ml	Ammoniumnitratlösung ml
0,1	120	20	30
0,07	100	20	30
0,05	80	20	30
0,02	50	10	20
0,01	25	10	20
0,005	15	10	20
0,002	10	5	15
0,001	10	5	15

B. Umfällung.

P_2O_5 g	4 n Ammoniak ml	Ammonium-nitrat ml	Wasser ml	Ammonium-molybdat ml	4n Salpeter-säure ml
0,1	15	20	30	1	25
0,07	15	20	30	1	25
0,05	15	20	30	1	25
0,02	10	15	20	1	20
0,01	5 ml auf das Zweifache verdünnt	10	20	1	10
0,005	„	10	20	1	10

gegebenen Mengen Ammoniumnitratlösung und Wasser durch das vorher benutzte Filter, und wäscht schließlich mit wenig Wasser nach. Nach jedem Aufgusse der genannten drei Flüssigkeiten führt man das Trichterrohr zweckmäßig an der Bechergläswandung ringsherum. Nach Zugabe von 1 ml Molybdatlösung wird die Phosphorsäurelösung zum Blasenwerfen erhitzt und die zur Fällung nötige, ebenfalls zum Blasenwerfen erhitzte 4 n Salpetersäure durch den obenerwähnten Kugeltrichter in derselben Art zugegeben. Nach Abkühlen in kaltem Wasser kann nach 1 Stunde durch einen Porzellanfrittentiegel filtriert werden. Als Spül- und Waschflüssigkeit dient 1%ige Salpetersäure. Nach jedem Aufgusse saugt man nur so weit ab, daß einige mm Flüssigkeit über dem Niederschlag stehen bleiben. Das Waschen geschieht nur durch Aufgießen der Salpetersäure (und nicht mit dem Flüssigkeitsstrahl), nötigenfalls unter zeitweisem Ausschalten des Vakuums. Der zuletzt scharf abgesaugte[1] Niederschlag wird in einem samt dem Tiegel gewogenen Wägeglas bei 160° 1 Stunde getrocknet. Hierauf läßt man im geschlossenen Gefäß 1 Stunde im Exsiccator abkühlen und wägt, nachdem man das Wägegläschen zum Druckausgleich einige Sekunden lang geöffnet hat.

Was die Wartezeit vor dem Filtrieren betrifft, bezieht sich das Obengesagte auf P_2O_5-Mengen bis zu 0,01 g herab. Bei 0,01 g und weniger müssen längere Mindest-Wartezeiten nach der 1. und 2. Fällung eingehalten werden, nämlich bei 0,01g P_2O_5

[1] In 1 Stunde ist die Gewichtskonstanz erreicht.

je 3 Stunden, bei 0,005 g P_2O_5 je 5 Stunden und bei 0,002 g P_2O_5 und weniger je 8 Stunden.

Anzuwendende Menge der Spül- und Waschflüssigkeit bei 0,05–0,1 g P_2O_5 80 bis 120 ml 1%ige Salpetersäure, bei kleineren Mengen entsprechend weniger.

Analysenbelege: Bei Prüfung der obigen Arbeitsmethode wurden teilweise aus Diammoniumphosphat und teilweise aus „Phosphorsalz" ($NaNH_4HPO_4 \cdot 4\,H_2O$) hergestellte Stammlösungen benutzt. Beide Präparate waren Qualität: „Zur Analyse" Merck. Das erstere erwies sich auf Grund der Sulfatbestimmung als 99,9%ig[1]. Das Phosphorsalz hinterließ einen Glührückstand von 48,80 bzw. 48,81%; während der theoretische Wert 48,77% ist.

Die Ergebnisse der Beleganalysen enthält Tabelle 2.

Tabelle 2. *Bestimmung der Phosphorsäure als* $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$. *Berechnungsfaktor für* P_2O_5 : 0,03772 (*empirisch*).

Angewendet g P_2O_5	Gefunden g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	Gefunden g P_2O_5	Differenz mg
0,0905	2,4008	0,0906	+ 0,1
0,0905	2,4001	0,0905	± 0,0
0,0996	2,6360	0,0994	— 0,2
0,0996	2,6380	0,0995	— 0,1
0,0724	1,9208	0,0725	+ 0,1
0,0724	1,9218	0,0725	+ 0,1
0,0486	1,2896	0,0486	± 0,0
0,0486	1,2875	0,0486	± 0,0
0,0486	1,2876	0,0486	± 0,0
0,0486	1,2894	0,0486	± 0,0
0,0486	1,2870	0,0486	± 0,0
0,0498	1,3200	0,0498	± 0,0
0,0498	1,3179	0,0497	— 0,1
0,0498	1,3233	0,0499	+ 0,1
0,0195	0,5138	0,0191	— 0,1
0,0195	0,5139	0,0194	— 0,1
0,0195	0,5129	0,0194	— 0,1
0,0195	0,5187	0,0196	+ 0,1
0,0097	0,2597	0,0098	+ 0,1
0,0097	0,2635	0,0099	+ 0,2
0,0097	0,2642	0,0099	+ 0,2
0,0097	0,2600	0,0098	+ 0,1
0,0097	0,2603	0,0098	+ 0,1
0,0049	0,1296	0,0049	± 0,0
0,0049	0,1296	0,0049	± 0,0
0,0049	0,1302	0,0049	± 0,0
0,0049	0,1281	0,0048	— 0,1
0,0020	0,0523	0,0020	± 0,0
0,0020	0,0509	0,0019	— 0,1
0,0020	0,0548	0,0021	+ 0,1
0,0010	0,0257	0,0010	± 0,0
0,0010	0,0279	0,0010	± 0,0
0,0010	0,0261	0,0010	± 0,0

[1] Wobei als Grundlage der Berechnung das mittlere Molgewicht der Alkalisulfate herangezogen wurde.

Die P_2O_5-Bestimmung eines roten Apatits (I) bzw. eines Pyromorphits (II) ergab:

	Bestimmt als	Bestimmt als
I	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	$Mg_2P_2O_7$[1]
	38,53, 38,58 %	38,49, 38,59 %
	Mittel: 38,56 %	38,54 %
II	13,08 %	13,12 %

Die beschriebene Molybdatmethode steht also an Genauigkeit der Bestimmung der Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ nicht nach, in ihrer einfacheren Ausführung ist die Molybdatmethode der letzten Methode überlegen.

Direktor Dipl.-Ing. Imre Sarudi, Szeged, Valéria t. 10 (Ungarn).

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Über die rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen.

Von

Willy Hacker, Agnes Zimmermann und Heinz Rechmann.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 15. Oktober 1947.)

1. Einleitung.

Die Sicherheit der colorimetrischen und spektralphotometrischen Bestimmungen des Eisens mit Rhodanid wird durch zwei Erscheinungen herabgesetzt.

1. Die Extinktion der wässerigen Eisen(III)-rhodanidlösungen folgt im allgemeinen nicht dem Gesetz von Lambert-Beer; sie ist beim Vergleich von Lösungen beliebig verschiedenen Gehalts an Rhodanid, Säure und sonstigen Elektrolyten der Eisen(III)-Ionen-Konzentration nicht proportional.

2. Die Extinktion der Lösungen ist nicht konstant; sie nimmt ab mit einer Geschwindigkeit, die von der Zusammensetzung der Lösungen abhängig ist und außerdem durch Belichtung gesteigert wird.

Das System der Elektrolytgleichgewichte und die farbgebenden Verbindungen in wässerigen Eisen(III)-rhodanidlösungen sind bisher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1–15] gewesen. Die Ergebnisse reichen

[1] Nach Umfällen des Molybdatniederschlages.

aber noch nicht zu einer lückenlosen und widerspruchsfreien Darstellung aus. MAGNANINI, BONGIOVANNI sowie ROSENHEIM und COHN nehmen die Verbindung $Fe(SCN)_3$ als einzigen Farbträger an[1]. Aus den Untersuchungen von MØLLER, von BENT und FRENCH sowie von EDMONDS und BIRNBAUM ergibt sich aber auf verschiedenen Wegen, daß sich auch die Ionen $Fe(CSN)_2^{\cdot}$ und $FeSCN^{\cdot\cdot}$ an der Färbung der Lösung beteiligen.

Von SCHLESINGER und VAN VALKENBURGH wurde die Existenz des farbgebenden Komplex-Ions $[Fe(SCN)_6]'''$ angenommen, weil aus Lösungen mit genügend hohem Rhodanidgehalt Alkaliverbindungen krystallisieren, deren analytische Zusammensetzung auf die Formel $Me_3[Fe(SCN)_6]$ stimmt (KRÜSS und MORAHT, ROSENHEIM und COHN), und weil sie selbst fanden, daß in solchen Lösungen die rote Färbung zur Anode wandert. Diese Beobachtung konnte dagegen von ROSENHEIM und COHN nur in absolut alkoholischen Lösungen gemacht werden. MØLLER wiederum schließt nach Messungen des Redoxpotentials in Lösungen, die $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und KSCN enthielten, daß in wässerigen Lösungen nur das Molekül $Fe(SCN)_3$ und seine Dissoziationsprodukte vorhanden sein können. In ätherischen Lösungen von reinem Eisen(III)-rhodanid fanden SCHLESINGER und VAN VALKENBURGH das doppelte Molekulargewicht, woraus sie folgerten, daß die Verbindung $Fe[Fe(SCN)_6]$ ($= 2\ Fe(SCN)_3$) in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln der Farbträger sei. Nach vorgenannten Autoren sind alle Fe(III)-Ionen bei extrem hohen Rhodanidgehalten in dem Komplex-Ion $[Fe(SCN)_6]'''$ gebunden, und es kann daher das in Äther lösliche Salz $Fe[Fe(SCN)_6]$ nicht mehr gebildet werden. Außerdem konnten sie nachweisen, daß die Absorptionsspektra zwischen $\lambda = 357\ m\mu$ und $625\ m\mu$ übereinstimmen für wässerige Lösungen der Salze $Me_3[Fe(SCN)_6]$, deren ätherische Extrakte, für wässerige und wasserfreie ätherische Lösungen des reinen Eisen(III)-rhodanids. Nach den Ergebnissen der genannten Untersuchungen dürfte das $[Fe(SCN)_6]'''$-Ion nur schwach komplex sein. Bei nicht sehr hohem Rhodanidgehalt werden die Produkte der Stufendissoziation bis zum $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in überwiegender Menge vorhanden sein. Die Dissoziationskonstante der $FeSCN^{\cdot\cdot}$-Ionen, die sich noch an der Färbung beteiligen, liegt nach den Meßergebnissen von BENT und FRENCH sowie von EDMONDS und BIRNBAUM in der Größenordnung 10^{-2}. Sind nun Anionen in der Lösung vorhanden, die mit dem Fe(III)-Ion koordinative Bindungen eingehen können, wie z. B. Cl', F', SO_4'', PO_4''', so werden freie Koordinationsstellen an den Fe(III)-Ionen durch diese Ionen besetzt werden können. Durch Dissoziation der $FeSCN^{\cdot\cdot}$-Ionen gelieferte Fe(III)-Ionen können ferner durch Stoffe wie organische Oxysäuren in inneren Komplexsalzen gebunden werden. Auch die Hydrolyse der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen muß in Erscheinung treten. PETERS

[1] Anm.: Der Nachweis dieser Verbindung durch MAGNANINI beruht allerdings auf einer fehlerhaften Anwendung des Massenwirkungsgesetzes.

und French [15] nehmen an, daß H_2O-Moleküle von Rhodanid-Ionen oder anderen Liganden nicht besetzte Koordinationsstellen am Eisen(III)-Ion einnehmen und dann zum Teil Wasserstoff-Ionen abdissoziieren, wobei OH'-Ionen im Komplex zurückbleiben.

Es ergibt sich also wegen des Fehlens einer typisch stark komplexen Eisen(III)-rhodanidverbindung, daß in wässerigen Eisenrhodanidlösungen auch bei „überschüssigem" Rhodanidgehalt ein mehr oder weniger großer Teil von Eisen(III)-Ionen der Farbgebung durch Hydrolyse und Bindung an sonstige Bestandteile der Lösung entzogen wird. Steigerung des Rhodanidgehaltes und der Wasserstoff-Ionen-Konzentration muß durch Behinderung der Dissoziation der färbenden Eisenrhodanidverbindungen und Behinderung der Hydrolyse die Extinktion bei gleichbleibendem Gesamtgehalt an Eisen(III)-Ionen erhöhen. Das entspricht den in der Literatur bekanntgewordenen Untersuchungsergebnissen. Für den Säuregehalt der Lösungen ist mehrmals ein Optimum bei einer Normalität von $1 \cdot 10^{-2}$ gefunden worden [15]. Bei geringerem Säuregehalt beginnen sich offenbar in einem Schwanken der Extinktionswerte hydrolytische Erscheinungen zu zeigen, die nur unvollkommen durch Steigerung des Rhodanidgehaltes behoben werden können. Bei größerer Säurenormalität als $1 \cdot 10^{-2}$ und hohem Rhodanidgehalt wirkt anscheinend die Bildung undissoziierter Rhodanwasserstoffsäure vermindernd auf die Konzentration der Rhodan-Ionen und damit auch auf die Extinktion[1]. Eine Steigerung des Rhodanidgehalts über ein bestimmtes Maß hinaus, das von der Art der vorhandenen Säure abhängig zu sein scheint (siehe weiter unten), führt zu schwankenden und schließlich stark abfallenden Extinktionswerten. Hier tritt anscheinend eine Förderung der zweiten, eingangs genannten Störung ein, der zeitlichen Abnahme der Extinktion infolge einer Reduktion der Eisen(III)-Ionen durch die Rhodan-Ionen bzw. durch die Isosulfocyansäure $HN=C=S$, die nach Stokes und Cain [16] in sauren Lösungen immer vorhanden ist. Diese Reaktion ist von Philipp und Bramley [17] sowie von Emmett [21] eingehend studiert worden. Bhattacharya und Dhar [18–20] prüften vor allem ihren Verlauf in Abhängigkeit von der Frequenz und Intensität des einwirkenden Lichtes. Stokes und Cain zeigten, daß dabei gelbe z. T. in Wasser unlösliche Oxydationsprodukte der Isosulfocyansäure und der Isodisulfocyansäure auftreten müssen.

Die Reduktion der Eisen(III)-Ionen in den Eisen(III)-rhodanidlösungen kann durch Zugabe kleiner Mengen von Oxydationsmitteln, wie Persulfat oder H_2O_2 verzögert werden [16, 22]. Die Oxydationsmittel wirken nur so lange, bis sie bei der gleichzeitig erfolgenden Oxydation der normalen Rhodanwasserstoffsäure und ihrer obengenannten Isomeren und Polymeren

[1] Dissoziationskonstante der Rhodanwasserstoffsäure nach Latimer ist 1.10^{-4} (Zitat bei Peters und French [15]).

verbraucht sind. Das Auftreten gelber Oxydationsprodukte macht den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Stabilisierung der Rotfärbung nicht ganz unbedenklich.

Die Literatur weist eine sehr große Zahl von Untersuchungen auf, in denen die Bedingungen für eine zuverlässige Ausführung der Rhodanidmethode zur Bestimmung kleiner Eisenmengen geprüft werden. Bereits von Tatlock [23] wurde die Tatsache, daß die rotfärbenden Substanzen der Eisen(III)-rhodanidlösungen beim Schütteln mit Äther und anderen organischen Lösungsmitteln in diese übergehen, zur Messung der Extinktion in ätherischer Lösung benutzt. Das Verfahren ist verschiedentlich bearbeitet und verbessert worden [16, 24–26]. Steinhäuser und Ginsberg fanden lang dauernde Konstanz der Extinktion, wenn der Äther mit SO_2 versetzt war. Jedoch stellt das Arbeiten mit SO_2-haltigen ätherischen Lösungen eine solche Erschwerung der Methode dar [27], daß sie dadurch anderen Verfahren, die sie an Empfindlichkeit und allgemeiner Anwendbarkeit keineswegs übertreffen, nachsteht. Die meisten der zahlreichen Vorschriften [28 bis 36], die sich mit wässerigen Lösungen befassen, empfehlen das colorimetrische Verfahren, also die Anwendung von Vergleichslösungen ähnlicher Zusammensetzung wie die der Prüflösung, um eben die zahlreichen Störungsmöglichkeiten durch die manchmal im Verhältnis zum Eisen im großen Überschuß vorhandenen Lösungspartner möglichst auszuschalten. Die Vergleichslösungen müssen mit Rücksicht auf die zeitliche Abnahme der Extinktion immer möglichst gleichzeitig mit der Prüflösung hergestellt werden, was eine wesentliche Erschwerung der Arbeit darstellt.

Es schien uns lohnend, die Frage zu prüfen, ob es einen günstigsten Rhodanid- und Säuregehalt gibt, bei dem die Eisenbestimmung in wässeriger Lösung in möglichst weitgehender Unabhängigkeit von Lösungspartnern spektralphotometrisch mit Hilfe von allgemein gültigen Eichkurven ausgeführt werden kann.

2. Herstellung der Lösungen und Messung der Extinktion.

Da die Messungen bei sehr geringem Eisengehalt ausgeführt werden sollten, wurden Ausgangslösungen von genau bekanntem Eisengehalt hergestellt, aus denen durch Verdünnung die eigentlichen Maßlösungen gewonnen werden konnten. 31,25 ml einer $FeCl_3$-Lösung, die 16,000 g Fe im Liter enthielt und deren Salzsäuregehalt etwa halbnormal war, wurden auf 500 ml im Meßkolben verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25,00 ml unter Zusatz von 100 ml 0,1 n Salzsäure auf 1 Liter verdünnt. Die so entstandene Lösung O enthielt 25,0 γ Fe im ml. In einer Probe dieser mehrfach hergestellten Lösung wurde mit Thymolblau $p_H = 1{,}98$, mit Tropäolin 00 $p_H = 1{,}97$ gemessen; die Wasserstoff-Ionen-Konzentration betrug also $1{,}06 \cdot 10^{-2}$.

Zur Herstellung der Eisen(III)-sulfatlösung wurde so verfahren: Von der $FeCl_3$-Lösung mit 16,000 g Fe im Liter wurden viermal je 6,25 ml abgenommen und nach Verdünnen mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wurde mit viel heißem Wasser auf dem Filter bis zur Entfernung der Chlor-Ionen gewaschen. Jede der 4 Fällungen wurde in je 11 ml Schwefelsäure der Normalität 5,248 vollständig gelöst, die 4 Lö-

sungen wurden vereinigt und im Meßkolben zu 500 ml verdünnt. Der Eisengehalt dieser Lösung betrug also 800 γ je ml; es wurden 25,00 ml davon auf 1000 ml verdünnt, und so wurde die Ausgangslösung O mit 20,0 γ Eisengehalt pro ml erhalten. Die Gesamtnormalität der Schwefelsäure berechnete sich zu 0,01155. Photometrisch ergab sich mit Thymolblau $p_H = 2{,}10$ mit Tropäolin OO $p_H = 2{,}07$, also im Mittel eine Wasserstoff-Ionen-Konzentration von $8{,}2 \cdot 10^{-3}$.

Die während der Untersuchung mehrmals zur Kontrolle der Meßwerte hergestellten Lösungen wurden in Flaschen aus Jenaer Geräteglas aufbewahrt. Die für die Maßlösungen benötigten Volumina der Lösungen O wurden je nach ihrer Größe aus Büretten von 50 oder 10 ml Inhalt (letztere waren in $^1/_{20}$ ml geteilt) in Kolben von meist 50 ml Inhalt eingemessen, Salzsäure und gegebenenfalls noch andere Elektrolyte, zuletzt Rhodanidlösung zugegeben. Nur wenn statt der Küvetten Photometerröhren von 100 bzw. 250 mm Länge angewendet werden mußten, wurden größere Meßkolben gebraucht. Für alle Lösungen wurde auf Eisengehalt geprüftes, destilliertes Wasser verwendet. (Im Eindampfrückstand von 1 Liter konnte mit Rhodanid kein Eisen nachgewiesen werden.) Alle Messungen wurden im Stufenphotometer der Firma Zeiss unter Verwendung des grünen Filters S 53 und der gewöhnlichen Photometerlampe ausgeführt; wenn nicht anders bemerkt, wurde ein Küvettenpaar der Schichtdicke d = 20,02 mm verwendet. Das eine Gefäß war immer mit destilliertem Wasser gefüllt. Unter Vertauschung der Küvetten wurden insgesamt 20, also bei jeder Küvettenlage 10 Ablesungen gemacht. Mit Rücksicht auf die zeitliche Veränderung der Extinktion wurde die Zeit der Messungen beobachtet. Als mittlere Meßdauer wurde die Zeit von der Zugabe der Rhodanidbildung bis zur Vertauschung der Küvetten festgestellt; sie betrug gewöhnlich 3, höchstens 4 Minuten. Zur Prüfung, inwieweit das gesamte Meßverfahren einschließlich der Herstellung der Lösungen einwandfrei war, wurde eine große Zahl der Messungen von zwei verschiedenen Beobachtern getrennt ausgeführt, von denen jeder auch die Lösungen – einschließlich Lösung O – neu herstellte. Der mittlere Fehler des Mittelwertes der Ablesung desselben Beobachters lag immer unter $\pm$ 1%. Die Abweichungen der von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Extinktionswerte für gleiche Maßlösungen lagen, von seltenen Einzelfällen abgesehen, unter $\pm$ 1%. Kontrollmessungen mit einer 10 Monate alten $FeCl_3$-Lösung O ergaben dieselben Extinktionen der daraus bereiteten Maßlösungen wie kurz nach Herstellung der Lösung O. Es zeigte sich aber, daß Ausgangslösungen von wesentlich geringerer Wassserstoff-Ionen-Konzentration als 0,01 offenbar langsame hydrolytische Veränderungen erleiden. Die zu verschiedenen Zeiten daraus hergestellten Maßlösungen zeigen sinkende Extinktion und schließlich traten auch äußerlich sichtbare Veränderungen an der Ausgangslösung auf, wie Trübung und Beschlag auf der Glaswand. Diese Erscheinungen traten, wie zu erwarten, um so schneller auf, je geringer die Wasserstoff-Ionen-Konzentration war.

3. Die zeitliche Abnahme der Extinktion.

Untersuchungen an salzsauren Lösungen zeigten eine gemeinsame, die Entfärbung beschleunigende Wirkung von Rhodanid und Säure, besonders bei hohem Säuregehalt. Eine Eisenrhodanidlösung von der Normalität 7,0 an Salzsäure, 0,33 an Rhodanid war 8 Min. nach ihrer Herstellung entfärbt, eine andere von gleichem Eisen- und Rhodanidgehalt, aber geringerer Normalität der Salzsäure (2,0) zeigte nach 15 Min. keine meßbare Abnahme der Extinktion. Dasselbe zeigte sich bei der Normalität 7,0 der Salzsäure, aber nur 0,08 des Rhodanids. Bei den Messungen in Abschnitt 4 überschritt die Abnahme der Extinktion der salzsauren Eisenrhodanidlösungen inner-

halb von 15 Min. niemals die Meßfehlergrenze. Die schwefelsauren Lösungen zeigten allgemein gegenüber den salzsauren eine größere Geschwindigkeit der Extinktionsabnahme; jedoch war auch bei ihnen mit wenigen Ausnahmen bei extrem hohen Rhodanidgehalten innerhalb der mittleren Meßdauer von 3 Min. die Extinktion genügend konstant. Bei den Messungen der Werte für die Eichgeraden (Abschnitt 6) wurde zum Zwecke einer längeren Beobachtung in jedem Falle eine kleine Menge H_2O_2 zugegeben.

4. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Säure- und Rhodanidkonzentration.

Diese Frage ist in der Literatur wiederholt behandelt worden. Allgemein wurde festgestellt, daß die Extinktion der Eisenrhodanidlösungen bei gleichem Eisen- und Rhodanidgehalt vom Säuregehalt und auch von der Art der Säure abhängt; außerdem wurde wiederholt beobachtet, daß bei hohem Rhodanidgehalt die Abhängigkeit der Extinktion von dem Säure- und sonstigen Elektrolytgehalt gering wird, bzw. verschwindet. Darauf sind wahrscheinlich gelegentliche Angaben in der Literatur zurückzuführen, daß die Extinktion der Eisen(III)-rhodanidlösungen überhaupt von der Art und Konzentration der Säure unabhängig sei.

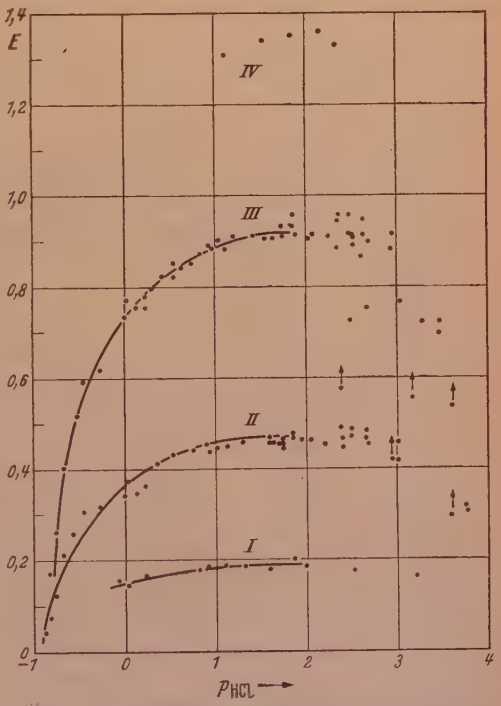


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion vom Salzsäuregehalt der Lösungen bei konstanter Rhodanidkonzentration. (I bis IV bedeuten vier verschiedene $Fe^{...}$-Konzentrationen.)

Zur Klärung dieser Fragen wurden von uns mehrere Meßreihen ausgeführt, innerhalb deren bei konstantem Eisen- und Rhodanidgehalt die Salzsäure- bzw. Schwefelsäurekonzentrationen verändert wurden. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse für konstante Normalität des Rhodanids von 0,0800 und Eisengehalte von 1,00 (I), 2,50 (II), 5,00 (III) und 7,50 (IV) γ je ml; auf der Ordinate sind die Extinktionen für das Filter S 53, auf der Abszisse die zugehörigen Werte von $-\log n_{HCl} = p_{HCl}$ aufgetragen. Bei hoher Säurekonzentration steigen die Kurven mit abnehmendem Säuregehalt zu größeren E-Werten an. Der Anstieg ist offenbar um so steiler, je größer der

Eisengehalt ist. Zwischen den Salzsäurenormalitäten $n_{HCl} = 0{,}01$ und 0,02 wurde ein Maximum der E-Werte erreicht. Sinkt n_{HCl} unter 0,01, so streuen die Punkte im Diagramm sehr stark; es dürfte sich bei dem geringen Säuregehalt um hydrolytische Einflüsse handeln. Der Vergleich mehrerer Meßreihen mit verschiedenem Eisen- und Rhodanidgehalt ergibt das Bild, das Abb. 2 für zwei verschiedene Eisengehalte (5,00 und 2,50 γ je ml) zeigt; die Zahlen an den Kurven bedeuten Normalität der Lösungen an Rhodanid. Der Anstieg der Extinktionswerte mit abnehmendem Salzsäuregehalt ist bei gleichem Rhodanidgehalt um so geringer, je kleiner der Eisengehalt ist; außerdem nimmt der Anstieg der Extinktion bei gleichem Eisengehalt mit zunehmender Rhodanidkonzentration ab und führt bei einer Normalität des Rhodanids von etwa 0,3 zu praktisch konstanten Extinktionen. Das bedeutet also, daß bei genügend hoher Rhodanidkonzentration die Extinktionswerte in einem weiten Gebiet der Salzsäurekonzentration von dieser unabhängig werden. Um diese Zusammenhänge noch genauer zu erfassen, wurde in mehreren Meßreihen bei verschiedenen Salzsäure- bzw. Schwefelsäure- und Eisengehalten die Abhängigkeit der Extinktion von dem Rhodanidgehalt festgestellt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1a und 1b (S. 117–119) enthalten. Abb. 3 gibt als Beispiel für $p_{HCl} = 1{,}86$ den Verlauf der Kurven für die verschiedenen Eisengehalte 1,00 (a), 2,50 (b), 5,00 (c) und 10,0 (d) γ je ml. Auf der Ordinate sind die Extinktionswerte, auf der Abszisse die Logarithmen des 1000fachen Wertes der Rhodanidnormalität aufgetragen. Es zeigt sich – das gilt auch für alle anderen Meßreihen, sowohl in Salzsäure- als auch in Schwefelsäurelösungen – daß die Kurven in ihrem mittleren größten Teil geradlinig sind; bei kleinen Rhodanidgehalten nähern sie sich anscheinend asymptotisch der Abszisse. Die geradlinigen Teile wurden für alle Meßreihen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen. Die so berechneten Geraden sind in den Abb. 4a und 4b eingetragen. Hier sind am unteren Ende der Geraden gelegentlich einige Punkte weggelassen, um die Übersicht zu erhalten. Die Geraden sind nur so weit ausgezogen, wie sich der Ausgleich der Wertepaare erstreckte. Es ergibt sich für jeden der verschiedenen Eisengehalte eine Gruppe von 3 Geraden. I, II und III bedeuten für die salzsauren Lösungen $p_{HCl} = 0{,}0291$, 0,9180 und 1,86; für die schwefelsauren Lösungen $p_{H_2SO_4} = 0{,}0237$, 0,9690 und 1,81. Man bemerkt, daß sich die drei Geraden in Punkten schneiden, die bei kleinem Eisengehalt sehr nahe beieinander liegen. Bei den salzsauren Lösungen (Abb. 4a) entfernen sich die Schnittpunkte offensichtlich innerhalb derselben Gruppe mit steigendem Eisengehalt voneinander. Beim höchsten Eisengehalt, 10,0 γ je ml, sind sie nicht mehr gerechnet, weil sie weit außerhalb des Gebietes der gemessenen Wertepaare liegen. Bei den schwefelsauren Lösungen ist dies nicht der Fall. Die Tabellen 2a und 2b (S. 120) enthalten die berechneten Schnittpunkte der Geradengruppen. Es zeigt sich bei den schwefelsauren Lösungen, daß sich die Schnittpunkte der einzelnen Ge-

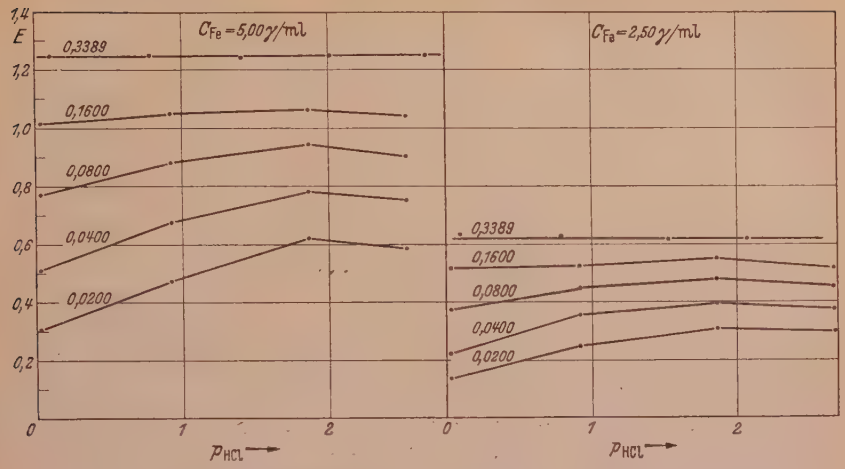


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom Salzsäuregehalt der Lösungen bei konstanter Fe^{+++}-Konzentration. (Die Zahlen an den Kurven geben die Rhodanidkonzentration an.)

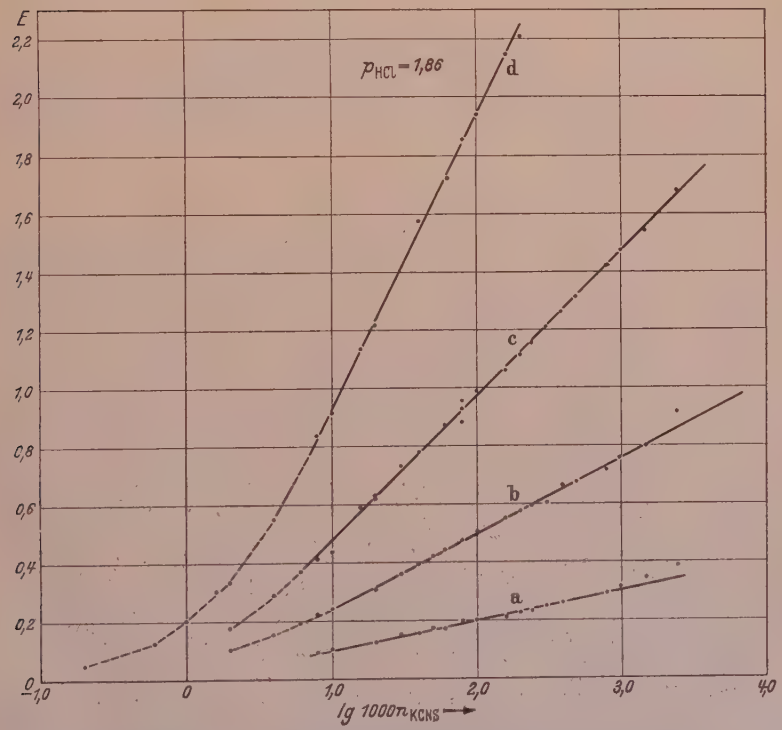


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion vom Rhodanidgehalt bei konstanter Salzsäurekonzentration (a bis d bedeuten vier verschiedene Fe^{+++}-Konzentrationen).

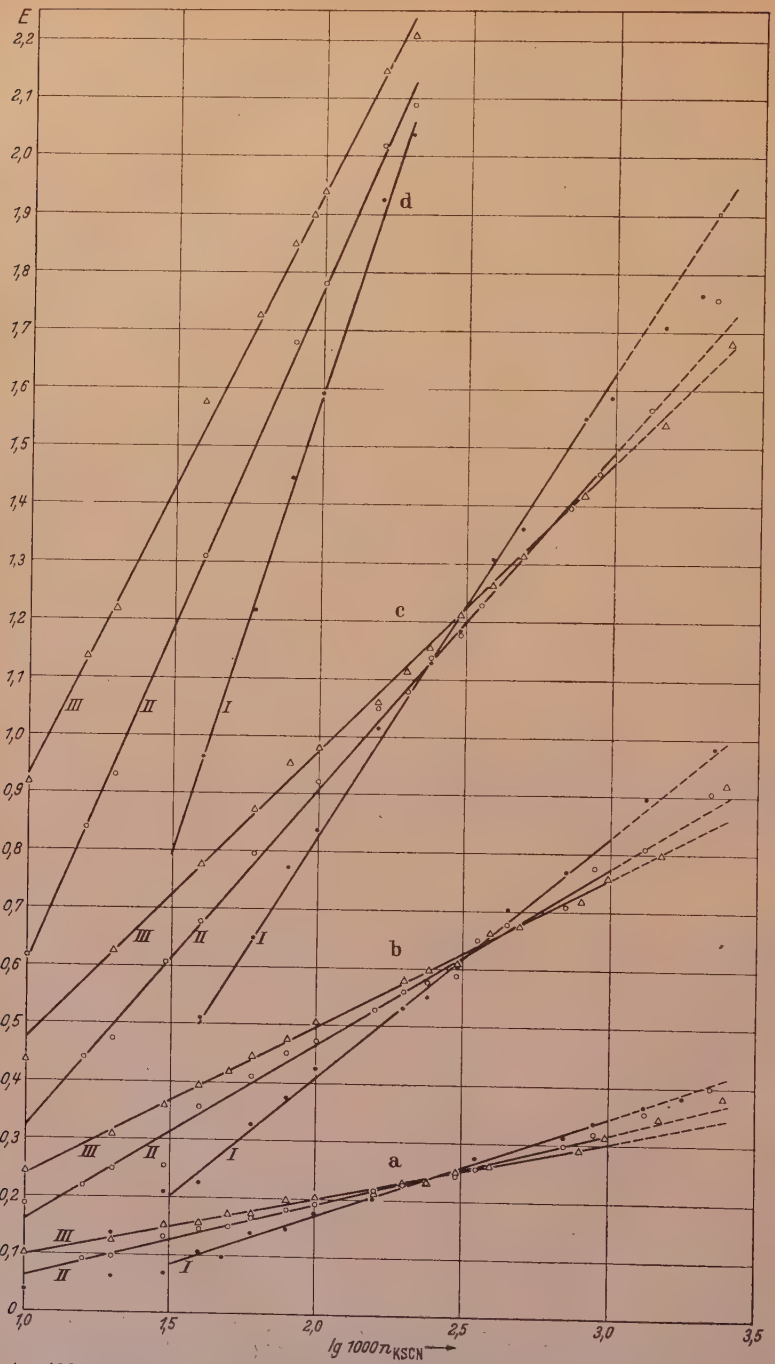


Abb. 4a. Abhängigkeit der Extinktion vom Rhodanidgehalt bei je drei verschiedenen konstanten Salzsäurekonzentrationen (I bis III) und vier verschiedenen $Fe^{\cdots}$-Konzentrationen (a bis d).

raden offenbar mit steigendem Eisengehalt nach größeren log $1000 \cdot n_{KSCN^-}$ Werten bewegen, was bei den salzsauren Lösungen nur für die Geraden II

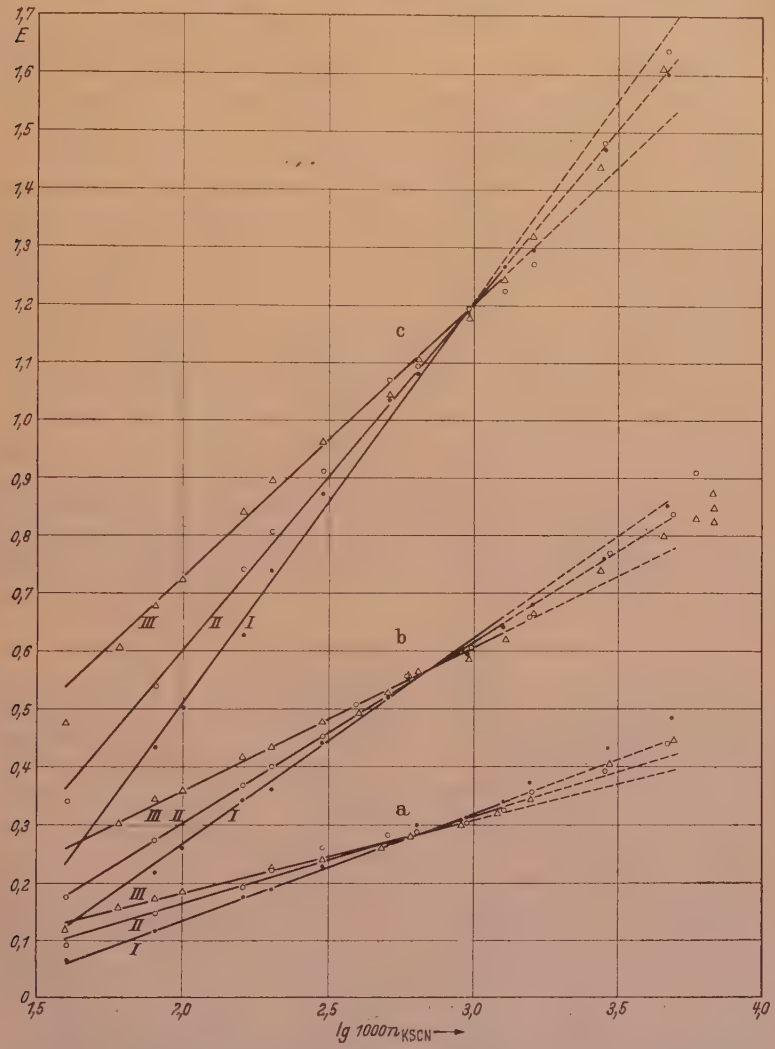


Abb. 4b. Abhängigkeit der Extinktion vom Rhodanidgehalt bei je drei verschiedenen konstanten Schwefelsäurekonzentrationen (I bis III) und drei verschiedenen konstanten $Fe^{'''}$-Konzentrationen (a bis c).

und III eindeutig gilt. Die praktische Bedeutung der Schnittpunkte ist die, daß es offenbar sowohl für salzsaure als auch für schwefelsaure Lösungen bestimmte Rhodanidgehalte gibt, bei denen die Extinktion von dem Säuregehalt in weitem Bereich unabhängig ist. Je näher die Schnittpunkte der

drei Geraden einer Gruppe beieinanderliegen, um so größer ist für eine bestimmte Rhodanidkonzentration der Bereich der Säurekonzentration, in dem die Extinktion von dieser unabhängig ist. Der Mittelwert für die drei Geradengruppen a, b und c ist für die salzsauren Lösungen log $1000 \cdot n_{KSCN} = 2{,}52$, entsprechend $n_{KSCN} = 0{,}331$. Die weiteren Messungen mit salzsauren Lösungen wurden bei der schon vorher gewählten Rhodanidkonzentration $n = 0{,}3389$ ausgeführt; wie Abb. 2 (S. 111) zeigt, gilt auch bei diesem Rhodanidgehalt die Unabhängigkeit vom Säuregehalt noch genügend genau. In den schwefelsauren Lösungen wurden wesentlich größere Rhodanidgehalte benötigt, um die Schnittpunkte der Geraden zu erreichen (Tabelle 2b, S. 120). Für die Messungen zur Aufstellung der Eichkurve wurde die dem Schnittpunkt der drei Geraden beim kleinsten Eisengehalt entsprechende Rhodanidnormalität von 0,6037 gewählt.

Wenn die Geraden auch oberhalb der Schnittpunkte noch Gültigkeit hätten, würde das bedeuten, daß sich in diesem Gebiet die Abhängigkeit der Extinktion vom Säuregehalt umkehrt, d. h. ansteigt mit wachsendem Säuregehalt. Dies konnte jedoch, wie die Abb. 4a und 4b (S. 112, 113) zeigen, bisher nicht eindeutig belegt werden. Oberhalb der Schnittpunkte, also bei größeren Rhodanidgehalten, werden die Extinktionsmessungen unsicher; die Werte schwanken stark und sinken sogar, wie die Gruppe c der schwefelsauren Lösungen zeigt [Tabelle 1b: IIc und IIIc, (S. 119), Abb. 4b (S. 113)], plötzlich zu kleinen Beträgen ab.

5. Die Wirkung verschiedener Elektrolyte auf die Extinktion.

Diese Frage ist für die analytische Brauchbarkeit der Methode von entscheidender Bedeutung. Sie wurde für den Fall salzsaurer und chloridhaltiger Lösungen eingehend geprüft. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Extink-

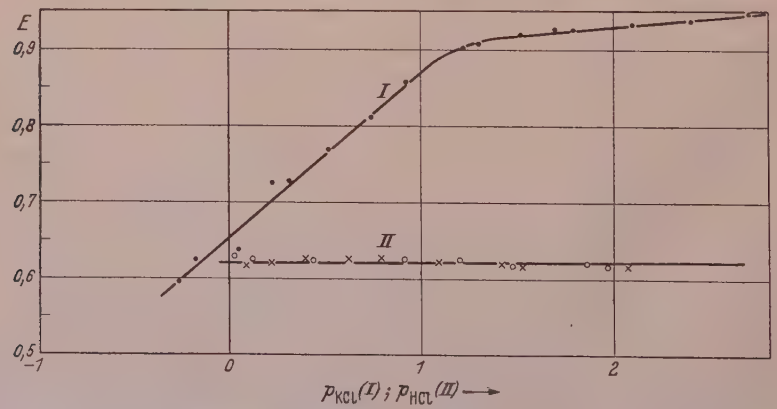


Abb. 5. Kurve I: Abhängigkeit der Extinktion vom Kaliumchloridgehalt bei $n_{KSCN} = 0{,}0800$ und $p_{HCl} = 1{,}86$.
Kurve II: Abhängigkeit der Extinktion vom Salzsäuregehalt bei $n_{KSCN} = 0{,}3389$.
Punkte • bedeuten $n_{KCl} = 0{,}24$ Punkte × bedeuten ohne KCl-Zusatz.

tion vom Gehalt an KCl bei $n_{KSCN} = 0{,}0800$ und $p_{HCl} = 1{,}86$ (Kurve I), $C_{Fe} = 5{,}00\,\gamma$ je ml. Auf der Ordinate sind wieder die Extinktionswerte, auf der Abszisse die Werte für $p_{KCl} = -\log n_{KCl}$ aufgetragen. Die erhaltene Kurve I zeigt zwei offenbar gradlinige Äste. Einem starken Anstieg mit abnehmendem KCl-Gehalt bis etwa $p_{KCl} = 1{,}2$ folgt ein nur noch sehr gering geneigtes Stück zu kleineren KCl-Gehalten. Es lag nahe, die Wirkung von KCl bei dem im vorigen Abschnitt ermittelten günstigen Rhodanidgehalt $n_{KSCN} = 0{,}3389$ zu prüfen. Die Gerade II zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung. Sie gilt für $C_{Fe} = 2{,}50\,\gamma$ je ml, $n_{KSCN} = 0{,}3389$, $n_{KCl} = 0{,}24$ und verschiedene Salzsäuregehalte. Die Abszissenwerte haben also für die Gerade II die Bedeutung von p_{HCl}. Die mit einem x bezeichneten Punkte gelten für Lösungen ohne KCl-Zusatz. Offenbar hat also bei der Rhodanidkonzentration 0,3389 das zugesetzte Kaliumchlorid keinen Einfluß auf die Extinktionswerte, wie diese auch von dem Salzsäuregehalt unabhängig sind. Orientierende Versuche mit $MgCl_2$, NH_4NO_3 und $MnCl_2$ hatten dasselbe Ergebnis. Bei der als günstig ermittelten Rhodanidkonzentration $n_{KSCN} = 0{,}3389$ sind also die Extinktionswerte der Eisenrhodanidlösungen für das Filter S 53 bei kleinen Eisengehalten in weiten Grenzen sowohl vom Salzsäure- als auch vom sonstigen Elektrolytgehalt unabhängig.

6. Eichwerte für analytische Messungen.

Um das Verfahren nun sofort für ein wesentliches Anwendungsgebiet der Analyse zu prüfen, wurden Messungen mit kleinen Eisengehalten 0,05 bis $0{,}30\,\gamma$ je ml unter Zusatz von 2 mg/ml an Mn, Al und Mg unternommen, im Mittel also der 1000fachen Menge. Die Rhodanidkonzentration in den Meßlösungen war $n = 0{,}3389$. Zur Herstellung der geringen Eisengehalte in den Maßlösungen wurde von einer Lösung 0 ausgegangen, die $5{,}00\,\gamma$ Eisen je ml enthielt; ihre Salzsäurekonzentration war etwa $n = 1 \cdot 10^{-2}$. Die Maßlösungen wurden in 200 ml-Kolben aus Jenaer Glas hergestellt. Die Normalität der Salzsäure betrug in den Maßlösungen $4{,}1 \cdot 10^{-2}$. Zu 200 ml Maßlösung wurde 0,1 ml Perhydrol gegeben. Die Lösung war an H_2O_2 also $4{,}9 \cdot 10^{-2}$ molar. Es sei betont, daß man ohne Perhydrolzusatz eine nach Richtung und Lage veränderte Eichgerade erhält. Alle Messungen wurden in 250 mm langen Photometerröhren ausgeführt, das Vergleichsrohr enthielt destilliertes Wasser. Die Meßdauer konnte wegen des H_2O_2-Zusatzes auf eine halbe Stunde und länger ohne merkliche Abnahme der Extinktion ausgedehnt werden. Für den Zusatz wurden Chloridlösungen genau bekannten Metallgehaltes von Mn, Mg und Al gewählt. Die Lösungen von Mn und Mg gaben mit Rhodanid keine Farbreaktion; eine vollständig eisenfreie $AlCl_3$-Lösung stand nicht zur Verfügung, weshalb die Ergebnisse besonders behandelt werden müssen. Tabelle 3a (S. 120) zeigt die erhaltenen Mittelwerte der Extinktionen für Eisengehalte von 0,05 bis $0{,}30\,\gamma$/ml mit und ohne Elektrolytzu-

satz. Es zeigt sich, daß die Extinktionen ohne und mit Mg-Zusatz (im Mittel Mg:Fe = 10000:1 in Gramm) sehr gut übereinstimmen. In Abb. 6 sind auf der Ordinate die Extinktionswerte, auf der Abszisse die Eisengehalte

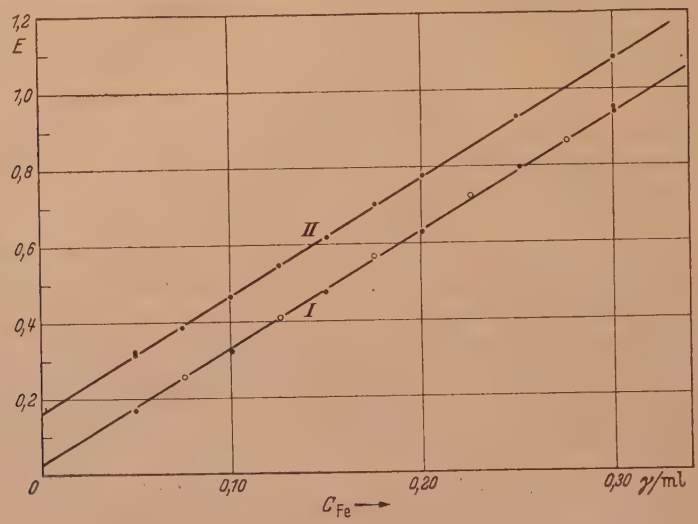


Abb. 6. Abhängigkeit der Extinktion vom Fe'''-Gehalt. Kurve I: Zusatz von $MgCl_2$ bezw. $MnCl_2$ und ohne Zusatz. Kurve II: Zusatz von $AlCl_3$.

aufgetragen. Die Punkte ∘ auf der Geraden I entsprechen den Meßwerten mit Mn-Zusatz, die übrigen den praktisch übereinstimmenden Werten in Gegenwart von Mg und ohne Elektrolytzusatz. Die ausgezogene Gerade I wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus allen Meßwerten errechnet. Eine genaue Prüfung des Ausgleichverfahrens ergab den eindeutig besseren Ausgleich mit der 2 Konstanten enthaltenden linearen Gleichung. Die Gerade geht also nicht durch den Nullpunkt des Systems. Insofern ist also eine Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz festzustellen. Gerade II in Abb. 6 zeigt die Meßergebnisse beim Zusatz von $AlCl_3$. Auch die Gerade II wurde im Ausgleichsverfahren errechnet. Die Richtungstangenten der Geraden I und II betragen 3,02 und 3,03, stimmen also sehr gut überein. Daraus ist zu schließen, daß die höheren Extinktionswerte bei den Messungen mit $AlCl_3$-Zusatz auf den Eisengehalt der verwendeten $AlCl_3$-Lösung zurückzuführen sind. Die Größe der Parallelverschiebung der Geraden II zu I beträgt in Extinktionseinheiten 0,138. Mit diesem Wert ergibt sich aus der Geraden I ein Eisengehalt von 0,036 γ/ml, der in den Mischlösungen mit $AlCl_3$ von der $AlCl_3$-Lösung mitgebracht wurde. Dieses Bestimmungsverfahren eines sehr kleinen Eisengehaltes unter Zusatz größerer bekannter Mengen aus der Parallelverschiebung zweier Geraden erlaubt eine verhältnismäßig genaue Messung der kleinen Mengen durch mehrere Meßwerte. Die mit der Extinktionsdifferenz 0,138 korrigierten

Tabelle 1a.

	1 γ Fe/ml		2,5 γ Fe/ml		5 γ Fe/ml		10 γ Fe/ml	
p_{HCl}	$lg\,1000n_{KSCN}$	E	$lg\,1000n_{KSCN}$	E	$lg\,1000n_{KSCN}$	E	$lg\,1000n_{KSCN}$	E
	0,9031	0,033	0,3010	0,029	0,3010	0,041	0,3010–1	0,021
	1,0000	0,039	0,7782	0,064	0,6021	0,078	0,7782–1	0,033
	1,3010	0,062	1,0000	0,094	0,7782	0,098	0,0000	0,044
	1,4771	0,067	1,2041	0,134	0,9031	0,150	0,2041	0,069
	1,6021	0,106	1,3010	0,137	1,0000	0,178	0,3010	0,076
	1,6812	0,096	1,4771	0,209	1,3010	0,306	0,6021	0,144
	1,7782	0,138	1,6021	0,223	1,4771	0,423	0,9031	0,282
	1,9031	0,146	1,7782	0,327	1,6021	0,510	1,0000	0,339
	2,0000	0,174	1,9031	0,373	1,7782	0,648	1,2041	0,516
0,0291	2,2041	0,200	2,0000	0,424	1,9031	0,771	1,3010	0,590
	2,3010	0,226	2,2041	0,519	2,0000	0,836	1,6021	0,964
	2,3802	0,238	2,3010	0,530	2,2041	1,014	1,7782	1,217
	2,4771	0,250	2,3802	0,549	2,3010	1,070	1,9031	1,447
	2,5490	0,273	2,4771	0,602	2,3802	1,127	2,0000	1,590
	2,8500	0,310	2,5490	0,648	2,4771	1,182	2,2041	1,949
	2,9469	0,335	2,6459	0,702	2,5945	1,305	2,3010	2,042
	3,1230	0,363	2,8500	0,767	2,6915	1,360		
	3,2480	0,381	2,9469	0,782	2,8955	1,549		
			3,1230	0,893	2,9925	1,579		
			3,3459	0,981	3,1686	1,706		
					3,2935	1,761		
	0,9031	0,063	0,3010	0,048	0,3010	0,093	0,3010–1	0,026
	1,2041	0,092	0,7782	0,115	0,6021	0,175	0,7782–1	0,064
	1,3010	0,096	1,0000	0,188	0,7782	0,232	0,0000	0,094
	1,4771	0,122	1,2041	0,218	0,9031	0,279	0,2041	0,146
	1,6021	0,144	1,3010	0,248	1,2041	0,441	0,3010	0,186
	1,6990	0,149	1,4771	0,253	1,3010	0,473	0,7782	0,441
	1,7782	0,164	1,6021	0,356	1,4771	0,606	1,0000	0,612
	1,9031	0,182	1,7782	0,410	1,6021	0,676	1,2041	0,840
	2,0000	0,191	1,9031	0,449	1,7782	0,794	1,3010	0,931
0,918	2,2041	0,216	2,0000	0,471	2,0000	0,920	1,6021	1,308
	2,3010	0,227	2,2041	0,524	2,2041	1,049	1,9031	1,679
	2,3802	0,232	2,3010	0,559	2,3010	1,077	2,0000	1,787
	2,4771	0,244	2,3802	0,576	2,3802	1,137	2,2041	2,021
	2,5490	0,257	2,4771	0,587	2,4771	1,175	2,3010	2,090
	2,8500	0,297	2,5490	0,648	2,5490	1,229		
	2,9469	0,319	2,6459	0,677	2,8500	1,395		
	3,1229	0,354	2,8500	0,707	2,9469	1,455		
	3,3448	0,399	2,9469	0,775	3,1229	1,565		
			3,1229	0,808	3,3448	1,753		
			3,3448	0,903				

Tabelle 1a. (Fortsetzung.)

	1 γ Fe/ml		2,5 γ Fe/ml		5 γ Fe/ml		10 γ Fe/ml	
p_{HCl}	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E
	0,9031	0,090	0,3010	0,102	0,3010	0,179	0,3010–1	0,052
	1,0000	0,103	0,6021	0,152	0,6021	0,288	0,7782–1	0,128
	1,3010	0,125	0,7782	0,192	0,7782	0,371	0,0000	0,203
	1,4771	0,152	0,9031	0,224	0,9031	0,414	0,2041	0,304
	1,6021	0,156	1,0000	0,243	1,0000	0,438	0,3010	0,336
	1,6990	0,174	1,3010	0,309	1,2041	0,590	0,6021	0,551
	1,7782	0,173	1,4771	0,360	1,3010	0,620	0,9031	0,841
	1,9031	0,198	1,6021	0,397	1,3010	0,627	1,0000	0,917
	2,0000	0,201	1,6990	0,421	1,4771	0,734	1,2041	1,137
	2,2041	0,212	1,7782	0,446	1,6021	0,775	1,3010	1,218
	2,3010	0,227	1,9031	0,477	1,6021	0,781	1,6021	1,576
	2,3802	0,232	2,0000	0,507	1,7782	0,873	1,7782	1,727
1,86	2,4771	0,249	2,2041	0,552	1,9031	0,955	1,9031	1,851
	2,5945	0,259	2,3010	0,578	1,9031	0,885	2,0000	1,940
	2,8955	0,290	2,3802	0,595	1,9031	0,930	2,2041	2,149
	2,9925	0,313	2,4771	0,608	2,0000	0,980	2,3010	2,210
	3,1686	0,346	2,5945	0,663	2,2041	1,061		
	3,3904	0,384	2,6915	0,674	2,3010	1,113		
			2,8955	0,719	2,3802	1,156		
			2,9925	0,758	2,4771	1,212		
			3,1686	0,798	2,5945	1,264		
			3,3904	0,918	2,6915	1,314		
					2,8955	1,419		
					3,1686	1,540		
					3,3904	1,680		

Tabelle 1b.

C_{Fe} γ/ml	a 1,00		b 2,00		c 4,00	
$p_{H_2SO_4}$	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E
	1,3052	0,032	1,3052	0,057	1,3052	0,149
	1,6062	0,067	1,6062	0,127	1,6062	0,256
	1,9073	0,115	1,9073	0,217	1,7823	0,356
	2,2083	0,173	2,0037	0,260	1,9073	0,434
	2,3052	0,187	2,2081	0,341	2,0037	0,502
	2,4813	0,226	2,3051	0,361	2,2081	0,651
I	2,7092	0,267	2,4813	0,440	2,3051	0,739
0,0237	2,8061	0,299	2,7092	0,518	2,4813	0,873
	2,9822	0,312	2,8060	0,551	2,7092	1,071
	3,1069	0,339	2,9822	0,594	2,8060	1,081
	3,1984	0,372	3,1069	0,641	2,9822	1,184
	3,4714	0,432	3,2041	0,682	3,1069	1,266
	3,6932	0,483	3,4545	0,761	3,2041	1,297
			3,6763	0,850	3,4545	1,470
					3,6763	1,600

Tabelle 1b. (Fortsetzung.)

C_{Fe} γ/ml	a 1,00		b 2,00		c 4,00	
$p_{H_2SO_4}$	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E	lg 1000n_{KSCN}	E
	1,3052	0,048	1,3052	0,081	1,3051	0,194
	1,6062	0,091	1,6062	0,174	1,6062	0,340
	1,9073	0,145	1,9073	0,272	1,9073	0,543
	2,2081	0,192	2,2083	0,366	2,2081	0,741
	2,3051	0,218	2,3052	0,402	2,3051	0,806
	2,4813	0,258	2,4813	0,451	2,4813	0,911
II	2,7092	0,278	2,5963	0,505	2,7092	1,034
0,969	2,8060	0,286	2,7724	0,557	2,8060	1,094
	2,9822	0,302	2,9943	0,605	2,9822	1,193
	3,1069	0,323	3,1984	0,659	3,1069	1,224
	3,2041	0,355	3,4714	0,768	3,2040	1,271
	3,4545	0,392	3,6932	0,837	3,4545	1,482
	3,6763	0,438			3,6763	1,640
					3,7724	0,914
					3,7724	0,905
					3,7724	0,904
	0,6062	0,020	0,6062	0,036	0,6062	0,071
	0,9073	0,037	0,9073	0,071	0,9073	0,138
	1,0037	0,051	1,0037	0,090	1,0039	0,196
	1,3051	0,074	1,3051	0,153	1,3051	0,313
	1,6062	0,122	1,6062	0,250	1,6062	0,476
	1,7823	0,160	1,7823	0,304	1,7823	0,607
	1,9073	0,173	1,9073	0,347	1,9073	0,679
	2,0037	0,183	2,0037	0,361	2,0039	0,724
	2,3051	0,222	2,2081	0,418	2,2081	0,842
	2,4813	0,241	2,3051	0,434	2,3051	0,897
	2,6863	0,261	2,4813	0,479	2,4813	0,963
III	2,7833	0,281	2,6062	0,493	2,7092	1,047
1,81	2,9593	0,299	2,7031	0,530	2,8060	1,107
	3,0842	0,320	2,7092	0,535	2,9822	1,178
	3,1984	0,345	2,7823	0,555	3,1069	1,246
	3,4714	0,405	2,8060	0,564	3,2041	1,321
	3,6932	0,495	2,9822	0,588	3,4365	1,440
			3,1069	0,620	3,6582	1,610
			3,2041	0,665	3,7724	0,832
			3,4365	0,742	3,7724	0,841
			3,6573	0,801	3,7724	0,821
					3,8268	0,875
					3,8268	0,827
					3,8268	0,886
					3,8268	0,850

Werte der Messung mit $AlCl_3$ sind in der Tabelle 3a beigefügt. Unter Berücksichtigung aller Meßwerte für Mg- und Mn-Zusatz, einschließlich derer ohne Elektrolytzusatz, ergab die Fehlerrechnung einen mittleren Fehler

Tabelle 2a.

Gruppe	c_{Fe} γ/ml	Schnittpunkte der Geraden: I u. II	I u. III	II u. III	Mittelwert
		lg $1000\,n_{KSCN}$			
a	1,00	2,44	2,43	2,41	2,43
b	2,50	2,50	2,56	2,67	2,57
c	5,00	2,38	2,50	2,79	2,56
d	10,0	2,42	2,60	3.06	2,69

Tabelle 2b.

Gruppe	c_{Fe} γ/ml	Schnittpunkte der Geraden: I u. II	I u. III	II u. III	Mittelwert
		lg $1000\,n_{KSCN}$			
a	1,00	2,89	2,79	2,66	2,78
b	2,00	2,90	2,87	2,86	2,88
c	4,00	2,96	2,97	2,98	2,97

Tabelle 3a.

c_{Fe} γ/ml	E: Kein Zusatz	E: Zusatz von $MgCl_2$	E: Zusatz von $MnCl_2$	E (korrigiert): Zusatz von $AlCl_3$
0,050	0,171	0,170		0,188; 0,179
0,075			0,255	0,255
0,100	0,321	0,322		0,327
0,125			0,408	
0,150	0,473	0,477		0,480
0,175			0,565	
0,200	0,628	0,627		0,637
0,225			0,722	
0,250	0,796	0,792		0,787
0,275			0,862	
0,300	0,956	0,945		

der Einzelbestimmung von $\pm 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ γ/ml für die Bestimmung des Eisengehaltes, also bei dem kleinsten Eisengehalt von 0,050 γ/ml einen Fehler von $\pm 6{,}4\%$, beim größten von 0,300 γ/ml von $\pm 1{,}1\%$. Zu berücksichtigen ist dabei der außerordentlich hohe Zusatz von Fremdmetall. Mit längeren

Photometerrohren als den hier gebrauchten könnte natürlich die untere Bestimmungsgrenze für den Eisengehalt ohne eine durch die Meßmethode bedingte Steigerung des Fehlerbereichs noch bedeutend herabgesetzt werden.

Wesentlich weniger befriedigende Werte ergaben die Messungen in schwefelsauren Lösungen mit Zusatz von $MnSO_4$, $ZnSO_4$ und $KAl(SO_4)_2$. Die Metallmengen betrugen wieder konstant 2 mg/ml. Die Herstellung der Maßlösungen war dieselbe wie bei den salzsauren Lösungen. Es wurde 0,1 ml Perhydrol/50 ml Lösung zugegeben. Von $C_{Fe} = 0{,}50$ bis $1{,}00\,\gamma$/ml wurden die Küvetten der Schichtdicke 29,92 mm, bis $C_{Fe} = 0{,}40$ die Meßrohre von 150 mm Länge verwendet; die Messungen mit den Meßrohren wurden auf 29,92 mm Schichtdicke umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3b verzeichnet. Die Extinktionswerte mit Zinkgehalt zeigen noch

Tabelle 3 b.

C_{Fe} γ/ml	E			
	Kein Zusatz	Zusatz von $MnSO_4$	Zusatz von $ZnSO_4$	Zusatz von $KAl(SO_4)_2$
0,00		0,021		0,024
0,10		0,061	0,062	
			0,062	
			0,061	
0,20	0,086	0,102	0,100	0,104
			0,100	
			0,099	
0,30		0,140		
0,40	0,172	0,199	0,181	0,184
0,50	0,211	0,242	0,216	0,229
0,60	0,265	0,274	0,259	0,274
			0,264	
			0,266	
0,70	0,301	0,326		0,315
0,80	0,350	0,381	0,345	0,355
0,90	0,400	0,415		
1,00	0,438	0,445	0,432	0,444
			0,433	
			0,431	

vom Eisengehalt 0,50 an aufwärts befriedigende Übereinstimmung mit der Eichgeraden ohne Zusatz. Die Ausgleichsrechnung ergibt den Richtungstangens der Eichgeraden zu 0,436, ebenso für die Gerade mit Zinkzusatz; beide Geraden gehen durch den Nullpunkt. Die Gerade für die E-Werte mit $MnSO_4$-Zusatz zeigt eine kleine Verschiebung; ihr Richtungstangens beträgt 0,438, sie ist gegenüber der Eichgeraden zu etwas höheren E-Werten verschoben, was auf einen geringen Eisengehalt der $MnSO_4$-Lösung zurückgeführt werden kann. Die Eigenfarbe von $MnSO_4$ macht sich bei der ge-

wählten Konzentration nicht bemerkbar. Auch das verwendete Kaliumaluminiumsulfat erwies sich als nicht ganz eisenfrei, wie die Messung bei $C_{Fe} = 0{,}00$ zeigt. Die Extinktionswerte der Messungen bei Al-Zusatz zeigen ebenfalls eine geradlinige Abhängigkeit von C_{Fe}; die ausgeglichene Gerade hat jedoch einen kleineren Richtungstangens (0,411) als die Eichgerade ohne Zusatz. Eine Wiederholung der Messungen nach Aufnahme einer neuen Eichgeraden ohne Zusatz (bedingt durch Wechsel der Photometerlampe) zeigte dieselben Ergebnisse. Es zeigte sich außerdem, daß trotz der Perhydrolzugabe bei kleinen Eisengehalten die Extinktion im Gegensatz zu den Messungen in salzsauren Lösungen auffallend schnell abnimmt.

7. Einfluß von Komplexbildnern.

Es wurde in salzsaurer Lösung der Einfluß verschiedener Ionen untersucht, die mit $Fe^{\cdots}$ zur Komplexbildung befähigt sind, nämlich Phosphat, Tartrat, Citrat und Fluorid. Dabei wurde stets die Schichtdicke $d = 29{,}92$ mm verwendet und die optimale Rhodanidkonzentration $n_{KSCN} = 0{,}3389$ eingehalten, bei der wie früher erwähnt, der Unabhängigkeitsbereich vom p_H-Wert liegt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 4–7 zusammengestellt. Sie zeigen, daß erst mit steigendem Überschuß dieser Komplexbildner merkliche Verminderung der Extinktion erfolgt, was sich besonders bei größeren Eisenmengen bemerkbar macht. In den Tabellen ist unter q das Verhältnis von Zusatz-Ion zu Eisen-Ion, gemessen in Molen, angegeben. Tabelle 8 zeigt die Verhältnisse bei Zusatz von Natriumperchlorat, hier ist auch bei außerordentlichen $NaClO_4$-Überschüssen keine

Tabelle 4. *Zusatz: Phosphorsäure.*

C_{Fe} γ/ml	mg PO_4 / ml	q	E gefunden	E berechnet
	0,32	941	0,156	
	0,64	1882	0,156	
	0,94	2822	0,155	
0,20	1,28	3763	0,154	0,155
	1,60	4704	0,155	
	2,40	7057	0,153	
	3,20	9409	0,153	
	4,80	14114	0,136	
	0,032	38	0,395	
	0,080	94	0,397	
	0,160	188	0,392	
0,50	0,640	753	0,370	0,396
	0,960	1129	0,365	
	1,600	1882	0,348	
	6,720	7904	0,253	
1,00	0,080	47	0,772	0,772
	0,160	94	0,757	

Tabelle 5. *Zusatz: Natriumtartrat.*

C_{Fe} γ/ml	mg Natriumtartrat pro ml	q	E gefunden	E berechnet
	1,60	2302	0,156	
0,20	3,20	4604	0,154	0,155
	6,40	9208	0,147	
	0,64	368	0,395	
0,50	1,60	921	0,396	0,396
	3,20	1842	0,386	
	6,40	3683	0,353	
	1,60	460	0,773	
1,00	3,20	921	0,750	0,772

Tabelle 6. *Zusatz: Citronensäure.*

C_{Fe} γ/ml	mg Säure pro ml	q	E gefunden	E berechnet
0,20	1,60	2326	0,157	0,155
	4,80	6978	0,152	
	0,80	465	0,396	
	1,60	930	0,390	
0,50	3,20	1861	0,384	0,396
	4,80	2791	0,374	
	8,00	4652	0,369	
	0	0	0,774	
	0,80	233	0,770	
1,00	1,60	465	0,764	0,772
	7,20	2093	0,722	

Tabelle 7. *Zusatz: Natriumfluorid.*

C_{Fe} γ/ml	$\frac{mg\ F}{ml}$	q	E gefunden	E berechnet
	0,008	118	0,163	
	0,016	235	0,164	
0,20	0,032	470	0,145	0,155
	0,080	1176	gelb	
	0,008	47	0,397	
	0,016	94	0,367	
0,50	0,032	188	dunkelgelb	0,396
	0,160	941	gelb	
	0,320	1882	hellgelb	
	0,0016	4,7	0,773	
	0,0032	9,4	0,767	
1,00	0,0080	23,5	0,752	0,772
	0,0160	47,0	0,732	
	0,0320	94,1	0,255	

Verminderung der Extinktion festzustellen, was dadurch erklärt werden kann, daß die Überchlorsäure mit $Fe^{\cdots}$ keine Komplexe zu bilden vermag.

Aus allen Versuchen ergibt sich, daß auch bei relativ großer Menge der Komplexbildner eine analytische Bestimmung des Eisens noch richtig wird.

Tabelle 8. *Zusatz: Natriumperchlorat.*

C_{Fe} γ/ml	mg ClO_4 / ml	q	E gefunden	E berechnet
	0,00	0	0,157	
0,20	3,20	8984	0,157	0,155
	4,80	13386	0,161	
	0,80	898	0,396	
	1,60	1797	0,396	
0,50	3,20	3594	0,397	0,396
	4,80	5391	0,398	
	3,20	1797	0,774	
1,00	4,00	2246	0,774	0,772
	4,80	2695	0,777	

8. Zusammenfassung.

Es wurde an Hand der Literatur dargelegt, daß die Auffassungen über die inneren Zustände der Eisenrhodanidlösungen noch nicht zu einem einheitlichen Bild führen; an Hand zahlreicher Versuche wurde jedoch dargetan, daß die Eisenrhodanidreaktion trotzdem bei der colorimetrischen Analyse kleiner Eisenmengen sehr gute Resultate liefert und dabei den Vorzug hat, in kürzester Zeit und ohne Anwendung einer Vergleichslösung durchführbar zu sein. Es wurde gezeigt, daß bei genügend schnellem Arbeiten die zeitliche Änderung der Extinktion ohne Bedeutung bleibt und daß es, zum mindesten in salzsaurer (und weniger umfassend auch in schwefelsaurer) Lösung eine Rhodanidkonzentration gibt, bei der Säuregrad und Fremdelektrolytgehalt der zu analysierenden Lösung keinen Einfluß auf die Extinktion ausüben. Ferner wurde gezeigt, daß die Eisenbestimmung durch eine Reihe von Fremdmetallen nicht gestört wird, auch wenn diese in größerem Überschuß vorkommen. Ionen, die zur Komplexbildung mit $Fe^{\cdots}$ befähigt sind, dürfen dagegen nur in geringerem Überschuß anwesend sein.

Literatur.

[1] Krüss, G. u. H. Moraht: Liebigs Ann. Chem. **260**, 193 (1890). – [2] Magnanini, G.: Z. physik. Chem. 8, 1 (1891). – [3] Rosenheim, A. u. R. Cohn: Z. anorg. Chem. **27**, 295 (1901). – [4] Bongiovanni, C.: Gazz. Chim. ital. **37** I, 472 (1907). – [5] Bongiovanni, C.: Gazz. Chim. ital. **38** II, 8 u. 299 (1908). – [6] Bongiovanni, C.: Boll. Chim. farm. **48**, 483 (1909). – [7] Bongiovanni, C.: Boll. Chim. farm. **49**, 789 (1910). – [8] Bongiovanni, C.: Boll. Chim. farm. **50**, 694 (1911). – [9] Tarugi: Gazz. Chim. ital. **34** II, 326 (1904). – [10] Brioni, A.: Gazz. Chim. ital. **38** II, 638 (1908).

– [11] Schlesinger, H. J. u. H. B. van Valkenburgh: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1212 (1931); vgl. diese Z. **91**, 17 (1933). – [12] Moller, M.: Kem. Maanedsblad **18**, 138 (1937). – [13] Bent, H. E. u. C. L. French: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 568 (1941). – [14] Edmonds, M. u. N. Birnbaum: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1471 (1941). – [15] Peters, Ch. A. u. Ch. L. French: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 604 (1941). – [16] Stokes, H. N. u. J. R. Cain: J. Amer. Chem. Soc. **29**, 409, 443 (1907); vgl. diese Z. **58**, 224 (1919). – [17] Philip, J. H. u. Bramley: J. chem. Soc. London **103**, I, 795 (1913); vgl. diese Z. **73**, 309 (1928). – [18] Bhattacharya, A. K. u. N. R. Dhar: J. Indian. Chem. Soc. **6**, 197 (1929). – [19] Bhattacharya, A. K. u. N. R. Dhar: J. physic. Chem. **35**, 653 (1931). – [20] Bhattacharya, A. K. u. N. R. Dhar: Z. anorg. Chem. **209**, 123 (1932). – [21] Emmett, W. G.: J. chem. Soc. London **1927** II, 2060 – [22] Bendig, M. u. H. Hirschmüller: Diese Z. **92**, 5 (1933). – [23] Tatlock, R. R.: J. Soc. Chim. Ind. **6**, 279, 352 (1887); vgl. diese Z. **28**, 700 (1889). – [24] v. Kéler, H. u. G. Lunge: Z. angew. Chem. **1894**, 670); vgl. diese Z. **52**, 159 (1913). – [25] Andrews, L.: Chem. News **70**, 165 (1894). – [26] Steinhäuser, K. u. K. Ginsberg: Diese Z. **104**, 385 (1936). – [27] Thiel, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 756 (1938). – [28] Féry, Ch. u. E. Tassily: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **19**, 11 (1912). – [29] Gothe, F: Z. Unters. Nahr. u. Gen. Mittel **27**, 676 (1914); vgl. diese Z. **61**, 300 (1922). – [30] Willstätter, R.: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1152 (1920); vgl. diese Z. **62**, 368 (1923); **67**, 461 (1925/26). – [31] Walker, W. B.: Analyst. **50**, 279 (1925); vgl. diese Z. **67**, 462 (1925/26). – [32] v. d. Vlugt, L. S.: Chem. Weekblad **25**, 495 (1928). – [33] Sacher, J. F.: Farbenchem. **2**, 120 (1931). – [34] de Brouckère L. u. A. E. Gillet: Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 281 (1933); vgl. diese Z. **107**, 366 (1936). – [35] Kofler, M. u. H. v. Halban: Helv. Chimica Acta **22**, 1395 (1939). – [36] Leltgebel, W. u. G. Muhs: Metallwirtschaft **20**, 1089 (1941).

Prof. Dr. Wilhelm Hacker, (22c) Königswinter, Kronprinzenstraße 12.

Aus der ung. chem. Landesanstalt, Abt. für Biochemie und Vitamine, Budapest.

Ein neuer Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von

Béla Bencze.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. Mai 1948.)

Die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung hat im Laufe der Zeit sehr viele Änderungen erfahren und fast jedes Laboratorium besitzt heute seinen eigenen Apparat, seine eigene Arbeitsweise und besondere Kunstgriffe, die sozusagen auf die Nachkommenschaft vererbt werden.

Der weitaus bekannteste unter den verschiedenen Apparaten ist der nach dem Wagner-Parnas-Prinzip [1] aufgebaute Wasserdampfdestillationsapparat, der sich zur Ausführung sowohl von Makro- als auch von Mikro-

bestimmungen eignet. Der Apparat hat den Vorzug, daß eine Destillation in einigen Minuten ausgeführt werden kann. Die Handhabung ist jedoch einigermaßen umständlich, auch benötigt der Apparat ständige Überwachung, welcher Umstand unter dem Gesichtspunkt der Zeitersparnis besonders bei Serienbestimmungen unerwünscht ist. Ein weiterer Nachteil ist, daß das Wasser, welches sich während der Destillation im Sammelgefäß kondensiert, das Volumen der Vorlageflüssigkeit bei den einzelnen Destillationen in ungleichartigem Maße vermehrt; dadurch wird der Endpunkt der Titration unscharf und veränderlich.

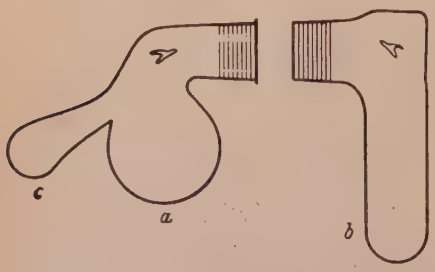


Abb. 1.

Der im folgenden beschriebene Apparat vermeidet diese Nachteile. Bei der Ausführung stützte ich mich auf die Apparate von HINSBERG [2] und LANG [3], welche in biochemischen und ärztlichen Laboratorien zu Reststickstoff-, Carbamid-, Aceton- und Milchsäurebestimmungen verwendet werden.

Der Destillierapparat (Abb. 1) besteht aus dem retortenähnlichen Destillierkölbchen *a* mit Ansatz *c* und aus dem zylinderförmigen, zum Auffangen des Destillats dienenden Teil *b*. Bei dem zu Mikrobestimmungen dienenden Apparat faßt der retortenartige Teil *a* etwa 35 ml, der Ansatzteil *c* etwa 10 ml und der Vorlageteil *b* etwa 30 ml. *Man bringt die stickstoffhaltige saure Flüssigkeit in das Kölbchen a, die* KJELDAHL-*Lauge in das vom letzteren vollständig getrennte Ansatzkölbchen c und die Vorlageflüssigkeit in das zylinderförmige Gefäß b.* Die Öffnungsbreite des Apparates ist so gewählt (25 mm), daß mit genügend ausgezogener Pipette bei einiger Übung das Einbringen der Flüssigkeiten leicht ausgeführt werden kann. Die Teile a und b sind mit guten Schliffen versehen, sie können mit Spiralfedern verbunden werden, wodurch der Apparat auch gegen etwaigen Überdruck gesichert ist. Zum Apparat gehört noch ein doppelter Wasserbehälter, dessen beide Teile voneinander vollkommen getrennt sind. Diese Teile sind zur Wärmeisolierung mit Asbestplatten versehen. Die Destillierkölbchen werden durch sogenannte „Tulpen" so in der Wanne befestigt, daß der Teil *a* von siedendem Wasser vollkommen bedeckt wird; der Vorlageteil *b* wird in das Kühlwasser getaucht.

Der Apparat ist leicht zu handhaben. Er hat außerdem den Vorteil, daß man Serienbestimmungen ohne besondere Überwachung ausführen kann, da die Destillation im geschlossenen System ausgeführt wird, Verluste also ausgeschlossen sind. Das Volumen der vorgelegten Flüssigkeit kann sich während der Destillation nur wenig vermehren, daher ist der Umschlag beim Titrieren immer scharf und der Endpunkt der Titration kann sich nicht ändern.

Das Volumen des Auffanggefäßes ist so gewählt, daß die Rücktitration in dem Gefäß selbst erfolgen kann. Das vereinfacht die Durchführung der Analyse bedeutend. Die Kölbchen sind mit „Normalschliff" versehen, daher können Kölbchen verschiedener Größe miteinander verbunden

werden, was wiederum für die allgemeine Anwendbarkeit des Apparates von Bedeutung ist.

Die Destillierkölbchen sind vor dem Gebrauch zu kalibrieren, da die Destillationsdauer von der Größe der Kölbchen abhängig ist. Die Destillationsdauer ist außerdem eine Funktion der Menge der Destillierflüssigkeit, der angewandten Stickstoffmenge und des Temperaturunterschiedes zwischen den Wasserbädern. Die Kalibrierung der Kölbchen wurde folgendermaßen ausgeführt:

Aus NH_4Cl (chemisch rein) wurden Standard-Serienlösungen hergestellt. In der einen Reihe enthielten je 5 ml Lösung 1,5 mg Stickstoff, in der anderen Reihe waren in je 10 ml Lösung 1,5, 2,0 bzw. 2,5 mg Stickstoff vorhanden. Aus jeder dieser Standardlösungen brachte man die angegebenen Mengen in 7 Kölbchen und bestimmte nach ½, 1, 1½, 2, 2½, 3 Stunden Destillationsdauer die während dieser Zeit überdestillierten Stickstoffmengen. Die Wasserbadtemperatur betrug 100° bzw. 14° C. Aus den Kurven der Abb. 2 kann die überdestillierte Stickstoffmenge in Prozenten als Funktion der Zeit abgelesen werden.

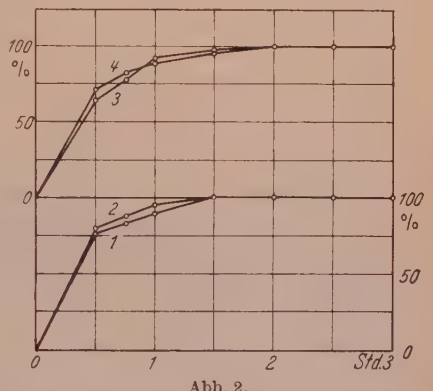


Abb. 2.
1. 1,5 mg N in 10 ml Lsg. 2. 1,5 mg N in 5 ml Lsg.
3. 2,0 mg N in 10 ml Lsg. 4. 2,5 mg N in 10 ml Lsg.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß eine Destillationsdauer von 2 Stunden genügt, um bei Verwendung von Kölbchen des angegebenen Ausmaßes 2,5 mg Stickstoff mit Sicherheit zu bestimmen.

Die Brauchbarkeit des Apparates wurde durch Untersuchung von Aschenauszügen der verschiedensten stickstoffhaltigen Stoffe geprüft. Zum Vergleich dienten mit dem Wagner-Parnas-Apparat ausgeführte Bestimmungen. Bei diesen Versuchen wurde 0,02 n H_2SO_4 vorgelegt, die Rücktitration erfolgte mit 0,01 n NaOH-Lösung, und als Indikator diente das Groaksche [4] Methylrot-Methylenblau-Gemisch. Die Destillationsdauer betrug 2 Stunden.

In Tabelle 1 (S. 128) sind die Resultate von je 2–3 parallel durchgeführten Aschenauszugsanalysen angegeben.

Die Resultate zeigen, daß die Stickstoffbestimmungen mit dem Apparat mit größter Genauigkeit ausgeführt werden können. Der Apparat ist natürlich nicht nur zu Bestimmungen des Eiweißstickstoffs geeignet, sondern zur Bestimmung jeder Art Stickstoff nach der Kjeldahl-Methode, zum Beispiel zur Ermittlung des Reststickstoffs oder zur Carbamidbestimmung. Wir verwendeten stets so viel Ausgangsmaterial, daß in je 5–10 ml der Aschenlösung die optimale Stickstoffmenge enthalten war, nämlich soviel, wie bei der Kalibrierung unserer Kölbchen angegeben wurde.

Tabelle 1.

Untersuchte Substanzen	Volumen	Berechneter N-Gehalt	Gefundener N-Gehalt		Differenz	Fehler
			Mit der *Wagner-Parnas*-Apparatur	Mit der eigenen Apparatur		
	ml	mg	mg	mg		
	Der destillierten Lösung				mg	%
Wässerige NH_4Cl-Lösung	10,0	2,500	2,501	2,494	—0,007	—0,280
„ „ „	10,0	1,988	2,000	1,989	+0,001	+0,050
„ „ „	5,0	1,250	1,250	1,248	—0,002	—0,160
Globulin aus Blutserum	10,0	—	0,564	0,558	—0,006	—1,063
Milch	5,0	—	1,264	1,270	+0,006	+0,474
Harn	5,0	—	1,739	1,730	—0,009	—0,518
Carbamid	10,0	1,866	1,861	1,869	+0,008	+0,428
Weizen	5,0	—	1,677	1,662	—0,015	—0,894
Sojamehl	10,0	—	1,450	1,450	0,000	0,000
Blindversuch	10,0	—	0,000	0,000	—	—

Ausführung der Stickstoffbestimmung.

1. *Das Aufschließen:* Man bringt von der in bekannter Art vorbehandelten Substanz 100–250 ml in einen Kjeldahl-Kolben und schließt je nach Qualität und Menge der Substanz mit 5–20 ml konz. Schwefelsäure auf. Das Aufschließen kann durch Hinzufügen von Katalysatoren beschleunigt werden. Als Katalysator eignet sich ein Gemisch von Kaliumsulfat, Kupfersulfat und Quecksilbersulfat. Der Katalysator wird vorteilhaft schon vor dem Gebrauch in konz. Schwefelsäure gelöst (auf 100 ml Schwefelsäure nimmt man 7 g Kaliumsulfat, 0,3 g Kupfersulfat und ebensoviel Quecksilbersulfat). Gute Erfolge erzielt man auch mit dem Selenkatalysator. Beim Aufschließen von nicht ganz homogenen Substanzen sind immer größere Mengen abzuwägen, um einen besseren Mittelwert zu erhalten. In diesen Fällen schließt man also nach der Makromethode auf und destilliert im Mikroapparat. Substanzen mit großem Wassergehalt werden vor dem Einwägen vorteilhaft im Trockenschrank bei 60° C getrocknet. Das Eintrocknen wird beschleunigt, indem man das Eiweiß vorher im Kjeldahl-Kolben mit einigen Tropfen 5–10%iger Trichloressigsäure ausfällt. (Das Wasserbindungsvermögen des Eiweißes ist nach der Koagulation bedeutend kleiner als vorher.)

2. *Die Destillation.* Nach Beendigung des Aufschließens läßt man die Kölbchen erkalten und spült dann den Inhalt in Meßkolben von 50 bis 100 ml Inhalt, wenn nötig in größere Kolben. Man überzeugt sich nach dem Überspülen mit Methylorange-Indikator, daß der Aufschlußkolben säurefrei ist. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit im Meßkolben zur Marke auf, schüttelt gut durch und mißt 5–10 ml in die Destillierkolben. Die Spitze der schief nach abwärts gehaltenen Pipette soll die Wandung des Kolbens berühren, die Flüssigkeit soll langsam eintropfen. Nun werden 2–4 ml Kjeldahl-Lauge in den Ansatzteil des retortenähnlich ausgebildeten Kölbchens gebracht. Es ist besonders darauf zu achten, daß keine Lauge in die am Boden des Kölbchens befindliche saure Lösung tropft. In das Vorlagegefäß werden 10 ml Schwefelsäure von bekanntem Titer samt Indikator eingebracht, die Teile der Apparatur werden ineinandergeschoben und mit den Spiralfedern befestigt. Der Schliff wird vor dem Zusammenschieben mit einer dünnen Schicht Paraffinöl geschmiert. Nun läßt man die Lauge durch vorsichtiges Hin- und Herschwenken des Apparates in den retortenähnlich ausgebildeten Teil einfließen und setzt den Apparat in das Doppel-Wasserbad.

3. *Das Titrieren.* Nach Beendigung der Destillation hebt man die Kölbchen aus dem Wasserbad heraus, bringt sie durch Abkühlen mit Leitungswasser auf Zimmertemperatur und titriert das Destillat in dem Vorlageteil mit genau eingestellter Natronlauge. Statt in Schwefelsäure kann man das Destillat auch in 3%iger Borsäure auffangen. In diesem Fall titriert man unmittelbar mit 0,02 n Schwefelsäure unter Verwendung des Indikators nach GROAK [4] bzw. TASHIRO [5] (Methylrot-Methylenblau). Es ist also keine genau eingestellte Natronlauge nötig; man hat bloß den Säureverbrauch der 3%igen Borsäurelösung in einem Blindversuch festzustellen.

Schrifttum.

[1] Diese Z. **114**, 261 (1938). – [2] Klin. Wchschr. **22**, 792 (1935). – [3] Klin. Wchschr. **26**, 913 (1939). – [4] Biochem. Z. **244**, 294 (1931). – [5] Vgl. diese Z. **114**, 278 (1938).

Dr. BÉLA BENCZE, Országos Chemiai Intézet, Budapest II, Keleti Károly u. 24.

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn*.

Über die quantitative Bestimmung von Senfölen.

Von

HORST BÖHME

Mitbearbeitet von Gerhard EPDING und Martha FLIES.

(Eingegangen am 17. März 1948.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung hatten wir Interesse an einer leicht und quantitativ durchführbaren Methode zur Bestimmung von *Senfölen*, insbesondere neben den isomeren *Rhodaniden*. Die gebräuchlichste Methode nach J. GADAMER[1], die auf der Umsetzung des durch Anlagerung von Ammoniak gebildeten Thioharnstoffes mit Silbernitrat beruht, gibt im allgemeinen zu hohe Werte. Wir haben daher die Umsetzung der Senföle mit *Wasserstoffperoxyd* in *alkalischer Lösung* untersucht. R. KITAMURA[2] hat nämlich in mehreren Arbeiten gezeigt, daß Verbindungen mit einer S-C-Doppelbindung unter diesen Bedingungen in die entsprechenden Carbonylverbindungen übergeführt werden, während der abgespaltene Schwefel weiter zum Sulfat-Ion oxydiert wird

$$\diagup C{=}S + 2\,OH' + 4\,H_2O_2 = \diagup C{=}O + 5\,H_2O + SO_4''.$$

* Die experimentellen Arbeiten wurden zum größten Teil im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin durchgeführt und in der Diplomarbeit G. EPDING, Berlin 1941, und der Dissertation M. FLIES, Berlin 1944, niedergelegt.

[1] Arch. Pharm. **237**, 110 (1899).

[2] J. pharm. Soc. Japan **54**, 1 (1934).

Man kann die gebildeten Sulfat-Ionen gravimetrisch bestimmen oder auch den Laugenverbrauch acidimetrisch erfassen. Diese Reaktion gelingt nach KITAMURA bei allen den Verbindungen, bei denen durch die Gegenwart eines Wasserstoffatoms an dem zur C-S-Doppelbindung benachbarten Atom die Ausbildung einer Thio-enol-Gruppierung möglich ist (z. B. Thioketone, Thionsäureester und -amide, Thioharnstoffderivate u. a. m.). Die Senföle sind von KITAMURA nicht in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen worden. Schon vorher hatten aber F. VIEBÖCK und C. BRECHER[1] die Umsetzung von *Allylsenföl* mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung untersucht und versucht, darauf eine acidimetrische Bestimmungsmethode aufzubauen, die sich aber nicht bewährt zu haben scheint[2].

Wir haben zunächst versucht, den Reaktionsverlauf dieser Umsetzung von Senfölen mit Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium zu klären und hierzu das besonders leicht zugängliche *Phenylsenföl* verwendet. Es wurde mit 10%igem Wasserstoffperoxyd in großem Überschuß versetzt – 7,5 Mole auf 1 Mol Senföl –, dann soviel Aceton zugegeben, daß das Ganze homogen war, und anschließend mit überschüssiger Natronlauge (2,5 Mole) versetzt. Hierbei erwärmte sich das Gemisch und kam ins Sieden. Nach dem Abkühlen schieden sich Krystalle von *Natriumsulfat* ab. In der abfiltrierten Lösung gelang es, *Anilin* mit Hilfe der Chlorkalk- und Indophenolreaktion nachzuweisen. Die Lösung wurde vom Aceton durch Erhitzen auf dem Wasserbad befreit und anschließend im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei schieden sich im Rückstand farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Sublimieren im Hochvakuum (0,01 mm, 150–160°) bei 240° schmolzen und als symmetrischer *Diphenylharnstoff* identifiziert wurden, während im Destillat Anilin nachweisbar war[3].

Dieses Ergebnis erlaubt einen weitgehenden Einblick in den Mechanismus der Umsetzung. In erster Phase scheint das Senföl entschwefelt zu werden und in das Sauerstoffanalogon, das Phenylisocyanat überzugehen

$$C_6H_5—N=C=S + H_2O_2 = C_6H_5—N=C=O + S + H_2O.$$

Der abgespaltene Schwefel, der bei der Verwendung von Sodalösung statt Natronlauge in elementarer Form isoliert werden konnte, wird in der stark alkalischen Lösung zum Sulfat-Ion oxydiert

$$S + 3\,H_2O_2 + 2\,OH' = SO_4'' + 4\,H_2O.$$

Auch für die erste Phase scheint aber die Anwesenheit von Hydroxyl-Ionen erforderlich zu sein, denn es konnte sonst eine Einwirkung von Wasser-

[1] Pharm. Monatsh. **11**, 204 (1930).
[2] Vgl. ESCHENBRENNER, H.: Pharm. Ztg. **80**, 594 (1935).
[3] Bei einem quantitativ durchgeführten Ansatz konnten 90% der theoretisch möglichen Menge Anilin isoliert werden.

stoffperoxyd auf Phenylsenföl in acetonischer Lösung nicht wahrgenommen werden. Das gebildete Phenylisocyanat reagiert anschließend mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxyd und Anilin, das schließlich an noch nicht umgesetztes Isocyanat unter Bildung von symmetrischem Diphenylharnstoff angelagert wird.

Etwas anders verläuft die Reaktion, wenn man nicht in homogener Lösung arbeitet und das Phenylsenföl mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Natronlauge direkt behandelt, und zwar wieder auf 1 Mol Senföl 7,5 Mole Peroxyd und 2,5 Mole Natriumhydroxyd. Das Gemisch erwärmte sich beim Zusammengeben schwach und wurde anschließend bei Zimmertemperatur einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierbei hatten sich farblose Krystalle abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154° schmolzen. Die Substanz enthielt Stickstoff und Schwefel und erwies sich durch Analyse und Mischschmelzpunktbestimmung als symmetrischer *Diphenylthioharnstoff*. In der wäßrigen Lösung waren Sulfat-Ionen nachweisbar. Im heterogenen System scheint also die Entschwefelung des Senföls wesentlich langsamer zu verlaufen. Die weitere Zersetzung des Phenylisocyanats dürfte hingegen im wäßrigen Medium schneller verlaufen als im Wasser-Aceton-Gemisch, so daß das gebildete Anilin mit noch vorhandenem Senföl unter Bildung des Thiocarbanilids reagiert[1].

In weiteren Versuchen haben wir es unternommen, die geschilderte Umsetzung durch gravimetrische Sulfatbestimmung zu einem quantitativen Verfahren auszubauen. In Anlehnung an die Arbeiten von Kitamura behandelten wir Phenylsenföl (0,1–0,2 g) mit 10%igem Wasserstoffperoxyd und 5 n Natronlauge in Mengen, daß auf 1 Mol Senföl etwa 10 Mole Peroxyd und 4 Mole Natriumhydroxyd kamen, wobei gleichzeitig so viel Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol zugefügt wurde, daß das Ganze homogen war. Die Ansätze, die sich beim Zusammengeben meist erwärmten, blieben bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Am nächsten Tag wurde der größte Teil des Alkohols auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, die Lösung zum Sieden erhitzt, mit Bariumchloridlösung gefällt, wie üblich aufgearbeitet und als Bariumsulfat zur Wägung gebracht.

Die besten Werte wurden bei Verwendung von Äthylalkohol erhalten. Variationen in der Alkoholkonzentration, in der Reihenfolge des Zusammengebens der Reagenzien, sowie in der Temperatur beim Zusammengeben bedingten keine wesentlichen Unterschiede[2]. In gesonderten Versuchen wurde ferner festgestellt, daß mindestens ein 12stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur erforderlich ist oder ein halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade[2]. Am besten wurde in der Weise gearbeitet, daß die Lösung von

[1] Bei einem quantitativen Versuch wurden etwa 40% des Schwefels als Thiocarbanilid und 60% als Sulfat wiedergefunden.

[2] Näheres in der Dissertation M. Flies, Berlin 1944.

etwa 0,1 g Senföl in 10 ml 96%igem Alkohol zunächst mit n Lauge und 10%iger Wasserstoffperoxydlösung etwa im berechneten Überschuß versetzt wurde. Dann wurde eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, danach der Alkohol abdestilliert und im Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure die Sulfat-Ionen in der üblichen Weise als Bariumsulfat bestimmt. Wir haben nun zunächst diese Methode an verschiedenen Proben *Phenyl*-[1], *Methyl*-[2] und *Benzylsenföl*[3] geprüft und fanden, wie Tab. 1 zeigt, befriedigende Werte.

Tabelle 1.

	Mol. Gew.	mg Einwaage	ml H_2O_2 (10%ig)	ml n KOH-Lösung	mg $BaSO_4$	Gefund. mg Senföl bzw. Rhodanid
Methylsenföl I .	73,11	87,9	4,1	5,0	275,3	86,2
		68,2	3,2	3,8	211,9	66,7
II .		245,0	11,4	13,5	774,0	242,4
		219,6	10,2	12,0	695,7	217,9
Methylrhodanid I .	73,11	83,8	4,0	4,6	3,8	1,2
		73,8	3,5	4,0	2,9	0,9
II .		97,1	4,5	5,3	6,2	1,9
		64,6	3,0	3,6	4,0	1,3
Phenylsenföl I .	135,18	101,8	2,7	3,5	174,0	100,8
		101,5	2,7	3,5	173,8	100,7
II .		101,4	2,7	3,5	173,4	100,4
		103,9	2,7	3,5	178,8	103,6
Phenylrhodanid .	135,18	148,3	3,8	4,5	7,9	4,6
		106,7	2,8	3,2	5,3	3,1
Benzylsenföl . . .	149,20	87,7	2,0	2,3	134,8	86,2
		101,6	2,3	2,7	157,1	100,4
Benzylrhodanid I .	149,20	106,8	2,5	2,8	10,8	6,9
		94,8	2,2	2,6	12,5	8,0
II		75,2	1,7	2,0	7,0	4,5
		117,8	2,7	3,0	12,3	7,9

Wir haben ferner geprüft, wie sich die entsprechenden *Rhodanide* unter den Bedingungen dieser Senfölbestimmung verhalten. Schon ein qualitativer Versuch lehrt, daß hier ganz andere Verhältnisse vorliegen. Es gelang, als

[1] Verwendet wurde ein Präparat von SCHERING, das mehrfach über eine WIDMER-Kolonne fraktioniert war, und den richtigen Siedepunkt, Brechungsindex und Schwefelgehalt nach CARIUS zeigte.

[2] Dargestellt nach MOORE, M. L. u. F. S. CROSSLEY, Organic. Syntheses **21**, 81 (1941).

[3] Dargestellt in entsprechender Abänderung der unter Anm. 2 angegebenen Vorschrift.

Hauptprodukt die entsprechenden Disulfide zu isolieren, deren Entstehung im Sinne der Formel

$$R—S—C\equiv N + OH' = R—S—H + OCN'$$
$$2\ R—S—H + H_2O_2 = R—S—S—R + 2\ H_2O$$

verständlich ist. Disulfide werden aber, wie schon früher von anderer Seite[1] festgestellt worden ist, von Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung nicht angegriffen.

Tab. 1 zeigt, daß die Rhodanide unter den Bedingungen der Senfölbestimmung nur geringe Mengen Sulfat-Ionen bilden. Im allgemeinen ist erst nach längerem Stehenlassen der mit Bariumchlorid versetzten Lösung eine Abscheidung von Bariumsulfat wahrzunehmen, und die in Tab. 1 aufgeführten Werte wurden ausnahmslos nach 24stündigem Stehenlassen dieser Lösungen erhalten. Während bei den Senfölen im allgemeinen schon etwa zwei Stunden nach der Fällung abgesaugt wurde, war bei den entsprechenden Versuchen mit den Rhodaniden zu gleicher Zeit noch keine Abscheidung wahrzunehmen. Lediglich beim Benzylrhodanid wurden größere Mengen Sulfat-Ionen gebildet. Der Grund dafür dürfte in Nebenreaktionen zu suchen sein, die hier Bedeutung erlangen. Vielleicht lagert sich ein Teil des Rhodanids unter den Bedingungen der Reaktion zum Senföl um oder es erfolgt im alkalischen Medium Hydrolyse und anschließend Entschwefelung des gebildeten Rhodan-Ions.

Das Verhalten der Rhodanide deutete auf die Möglichkeit einer annähernd quantitativen Bestimmung von Gemischen von Senfölen und Rhodaniden hin, an der wir aus besonderen Gründen Interesse hatten. In Tab. 2 finden sich die bei *Mischungen* von *Methylsenföl* und *Methylrhodanid* erhaltenen Werte. Die Zusammensetzung derartiger Gemische ist in diesem Falle allerdings auch relativ leicht mit Hilfe der Brechungsindices zu ermitteln, wie J. Gillis[2] gezeigt hat; die für die untersuchten Mischungen erhaltenen

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Gemisches in % Senföl	mg Einwaage Gemisch	ml H_2O_2 10%ig	ml n KOH-Lösung	mg $BaSO_4$	n_{40}^{D}	Gefundene % Senföl aus	
						Sulfatbest.	Brech.-Index
16,90 . . .	90,4	4,2	5,0	51,9	1,4705	18	17
	87,1	4,1	4,9	47,3		17	
40,95 . . .	85,1	4,0	4,6	111,8	1,4865	41	41
	85,6	4,0	4,6	112,8		41	
78,48 . . .	84,2	4,0	4,6	204,2	1,5102	76	79
	86,9	4,2	5,0	211,3		76	

[1] Herrera, J.: Chem. Zbl. **107**, II, 2129 (1936).
[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 330 (1920).

Werte von n_{40}^{D} und die daraus errechneten Zusammensetzungen sind gleichfalls in Tab. 2 aufgeführt. Für reines Methylrhodanid fanden wir $n_{40}^{D} = 1{,}4594$, für das reine Senföl $n_{40}^{D} = 1{,}5228$.

Wir haben schließlich noch versucht, die Umsetzung der Senföle mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung zu einer *maßanalytischen* Bestimmung zu benutzen. Wie aus den oben wiedergegebenen Formeln ersichtlich ist, werden bei der Reaktion für 1 Mol Senföl 2 Äquivalente Lauge verbraucht, so daß ein acidimetrisches Verfahren möglich schien. Diesen Versuchen war aber kein Erfolg beschieden. Der Grund dürfte darin zu sehen sein, daß die im Verlauf der weiteren Umsetzung des gebildeten Isocyanats entstehenden Produkte, insbesondere Kohlendioxyd und primäres Amin, schwer übersehbare Einflüsse auf den Umschlagspunkt der benutzten Indikatoren haben.

Tabelle 3.

	Mol. Gew.	mg Einwaage	ml H_2O_2(10%)	ml 0,1 n KOH-Lsg. vorgelegt	ml 0,1 n KOH-Lsg. verbraucht	gefunden mg Senföl bzw. Rhodanid
Methylsenföl . . .	73,11	103,6	5,0	50,00	27,96	102,0
		93,9	5,0	50,00	25,60	93,4
Methylrhodanid . .	73,11	104,9	5,0	50,00	0,18	0,6
		116,8	5,0	50,00	0,35	1,2
Phenylsenföl . . .	135,18	105,5	3,0	50,00	15,68	105,8
		114,0	3,0	50,00	16,90	114,0
Phenylrhodanid . .	135,18	114,8	3,0	50,00	0,00	0,0
		104,6	3,0	50,00	0,00	0,0
Benzylsenföl . . .	149,20	120,7	3,0	50,00	16,11	120,0
		107,8	3,0	50,00	14,54	108,3
Benzylrhodanid . .	149,20	109,0	3,0	50,00	1,98	14,7
		107,9	3,0	50,00	3,15	23,5

Eine acidimetrische Bestimmung ließ sich aber auf einem Umwege ermöglichen, indem die Senföle durch Erhitzen mit *Ammoniak* zunächst in die entsprechenden *Thioharnstoffderivate* übergeführt wurden. Diese lassen sich, wie E. G. Thorin[1] bereits vor R. Kitamura beobachtet hat, mit Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium quantitativ entschwefeln. Wir haben diese Reaktion zunächst gravimetrisch untersucht[2], wobei die erhaltenen Werte denen entsprachen, die durch direkte Behandlung mit Wasserstoffperoxyd und Lauge erhalten worden waren. Ohne Schwierigkeiten gelang auf diesem Wege auch die maßanalytische Bestimmung. Man muß dazu lediglich die durch Erhitzen von Senföl und Ammoniak erhaltene

[1] Z. physik. Chem. **89**, 685 (1915).

[2] Einzelheiten Dissertation M. Flies, Berlin 1944.

Lösung zur Vertreibung von überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfen und den in etwas Wasser aufgenommenen Rückstand mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd und einer abgemessenen Menge Lauge zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehenlassen. Dann wird mit überschüssiger 0,1n Salzsäure versetzt und gegen Methylorange zurücktitriert. Die für die verschiedenen Senföle erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 3.

Auch die isomeren *Rhodanide* zeigen bei dieser Methode ein ähnliches Verhalten wie bei der direkten Behandlung mit Wasserstoffperoxyd und Lauge. Wir haben zunächst gravimetrisch gearbeitet[1] und dann maßanalytisch, wobei die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte gefunden wurden. Auffallend und außerordentlich groß sind die Abweichungen beim Benzylrhodanid.

Über die Anwendung dieses Verfahrens auf die Bestimmung des in pharmazeutischer Hinsicht besonders interessanten *Allylsenföls* soll an anderer Stelle[2] ausführlich berichtet werden.

Professor Dr. Horst Böhme, (16) Marburg (Lahn),
Pharmazeut.-chem. Institut der Universität.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen.

Von

Willibald Diemair und Günther Sobel.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 30. Juli 1948.)

Die in den letzten Jahren erschienenen umfangreichen Arbeiten über raschwüchsige Hefen waren viel mehr den Eiweißstoffen, deren Aminosäuren und ihrer physiologischen Bedeutung gewidmet als den anderen Inhaltsbestandteilen, die aber in irgendeinem Zusammenhang mit der biologischen Wertigkeit der Eiweißstoffe und mit ihrer Verdaulichkeit stehen. Das sind die Fette und deren Begleitstoffe, die Lipoide [1], einschließlich der Ergänzungs- und Wirkstoffe. Daneben scheinen aber auch die weniger

[1] Einzelheiten Dissertation M. Flies, Berlin 1944.
[2] Pharmazeut. Zentralhalle, im Druck.

studierten eiweißähnlichen Stoffe (Glucosamin, Chitin u. a.) [2], Glykogen sowie die Gummisubstanzen von besonderer Bedeutung zu sein. Bei Brauerei- und Bäckereihefen [3] waren sie der Gegenstand eingehender Untersuchungen. W. N. Haworth, E. L. Hirst und F. A. Isherwood [4] beschrieben sie als „Hefemannane". In jüngster Zeit beschäftigten sich H. Fink und F. Just [5] mit den Gummistoffen der Nährhefe *Torula utilis* und bestimmten sie nach F. Stockhausen und K. Silbereisen [6] mit 7,2 bis 9,2%.

Die nachfolgende Arbeit wurde angeregt durch die lückenhaften Angaben über die chemische Beschaffenheit der Gummistoffe schnellwachsender Hefen einerseits und andererseits durch die immer mehr um sich greifende Verwendung der Nährhefen als Nahrungsmittel, sei es für sich oder im Gemisch mit tierischen oder pflanzlichen Stoffen. Dadurch ergibt sich für die Überwachung des Verkehrs mit hefehaltigen Erzeugnissen die Notwendigkeit, ein analytisches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Hefen zu schaffen. Das gelingt zwar durch die mikroskopische Prüfung bei frischer Hefe und in Stoffgemischen mit unveränderter Hefe, jedoch ist hier eine mengenmäßige Bestimmung nicht möglich. Schwieriger wird der Nachweis bei verarbeiteten Hefeerzeugnissen, für die ein entsprechendes allgemeingültiges und sicher arbeitendes Verfahren nicht bekannt ist. Der Nachweis von Hefe- neben Fleischextrakt gelingt – allerdings nicht ganz eindeutig – durch die Histidinreaktion [7].

Frühere Untersuchungen über Hefegummi (G) als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Hefen wurden wieder aufgenommen mit dem Ziel, eine quantitative photometrische Methode zu entwickeln.

Experimenteller Teil.

Gewinnung von Gummistoffen unter schonenden Bedingungen. Zunächst wurde nach E. Salkowski [8], A. R. Ling [9] und K. Micko [10] Nährhefe I (Torula utilis, auf Sulfitablauge gezogen, getrocknet)[1] mit Alkalilauge aufgeschlossen und daraus der Gummi (G) mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung gefällt und die ausgefallene Kupfer-Gummiverbindung (CuG) mit Salzsäure aufgespalten. Aus der salzsauren Lösung wird der reine Gummi mit Alkohol gefällt. Die Reinigung von G erfolgte durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol. Die wäßrige Lösung von G wird auf $p_H = 6–7$ eingestellt, blank filtriert, im Vakuum-Umlaufverdampfer (Schott & Gen., Jena) auf 90–100 ml eingeengt und hierauf nochmals mit Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen hinterbleibt ein leicht zerreibbares, amorphes, weißliches bis hellgelbes Pulver.

[1] Die Nährhefe wurde von der Zellstoffabrik Waldhof, Werk Kostheim, freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Da heiße Kalilauge zu weitgehende Veränderungen des Gummis hervorruft, wurde unter mehr schonenden Bedingungen gearbeitet.

Frische, aus der Verhefungsbütte abgezogene, durch Zentrifugen mit dreimaliger Wasserbehandlung abgeschleuderte Hefe (Torula utilis) wurde im Laboratorium nochmals mit Wasser ausgewaschen und abgeschleudert. Der Hefebrei wurde mit so viel Methylalkohol aufgenommen, daß die Aufschwemmung 20 Gewichtsprozente Methylalkohol enthält. Nach achttägigem Stehenlassen (verschlossen, unter Lichtausschluß) konnte eine intensiv gelbgrün gefärbte Lösung abgetrennt werden. Nun wurde die Methanolkonzentration auf 70% erhöht und der Hefebrei unter ständigem Umrühren bei 20° C zwei Monate lang stehen gelassen.

Innerhalb dieser Zeit erfolgte ein siebenmaliger Methanolwechsel. Der letzte Methanolauszug war nurmehr schwach gelb gefärbt. An die Methanolbehandlung schloß sich eine dreimalige Behandlung mit Wasser an, wobei unter stetigem Umrühren (mit mechanischem Rührwerk) schwach gelbe Lösungen erhalten wurden. Die vereinigten wäßrigen Auszüge versetzte man mit Fehlingscher Lösung, wobei sich ein kräftiger Niederschlag von CuG ausschied, der mit Wasser und Methanol abwechselnd gewaschen wurde. Der Heferückstand war frei von G-Substanz. Die Spaltung der Kupfer-Gummiverbindung wurde so vorgenommen, daß sie zunächst mit Ammoniumacetat-Lösung aufgelöst und die neutrale, tiefblaue Lösung klar filtriert wurde. Nach dreitägiger Dialyse gegen dest. Wasser (zur Entfernung von Kupfer- und Alkali-Ionen) veränderte sich die Farbe der Lösung nach Hellgrün. Bringt man diese Lösung in Methanol, so entsteht eine milchige Trübung, die sich am Boden des Gefäßes nach 12 Tagen zu einem hellen und durchsichtigen Bodensatz zusammenballt, von dem die überstehende Flüssigkeit leicht abgetrennt werden kann. Nach dem Trocknen unter Luftausschluß hinterbleibt ein leicht zerreibbares, hellgrünes Pulver, das man durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umfällen in Alkohol weiterhin reinigen kann.

Chemische und physikalische Eigenschaften des Hefegummis. Der Gummi, eine weißlichgelbe, amorphe Masse ohne Geruch und Geschmack, löst sich in Wasser, wäßrigen Säuren und Laugen leicht kolloidal auf; eine 10%ige Lösung ist klar, gelbstichig; in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Dioxan, Eisessig, Pyridin, Toluol und Schwefelkohlenstoff erweist er sich als unlöslich. Der Drehungswinkel verschiedener Präparate wurde zu $[\alpha]_D^{20°} = +63{,}5$; $+77{,}7$ bzw. $+87{,}7°$ gefunden, der durch Methanol-Wasserbehandlung erhältliche Gummi zeigt ein $[\alpha]_D^{20°} = +68{,}5°$. Der Gummi reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Die Phloroglucinreaktion nach Wheeler und Tollens auf Pentosen und Uronsäuren verläuft negativ. Chlorzink- und Lugolsche Lösung, Pikrinsäure und Benzaldehyd reagieren mit G negativ. Durch diastatische Fermente wird er nicht angegriffen.

Mit Fehlingscher Lösung wird G als hellblauer, voluminöser Niederschlag, mit Bleiacetat und Ammoniak als weiße Gallerte, mit Eisenchlorid und Ammoniak (im Überschuß) als braunrote Flocken gefällt. Wasserstoffperoxyd baut den Gummi vollständig ab, $[\alpha]_D^{20°}$ sinkt auf Null.

Nach zweistündiger Hydrolyse mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad kann noch eine Drehung von $[\alpha]_D^{20°} = +17{,}8°$ festgestellt werden. Als Hydrolyseprodukt tritt Mannose auf, die als Mannose-Phenylhydrazon mit dem Schmelzpunkt 185 bis 190° C identifiziert werden konnte. Mit Eisessig

und Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat, das nach dem Trocknen als weißes, amorphes Pulver anfällt. Das Acetat löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Pyridin, ist aber unlöslich in Wasser, wäßrigen Säuren und Laugen; $[\alpha]_D^{20°} = +36{,}0°$ (in Chloroform).

Diese Beobachtungen decken sich im wesentlichen mit den beschriebenen drei Hefemannanen; demnach synthetisieren raschwüchsige Nährhefen ihren Gummistoff wie Brauerei- und Bäckereihefen auch aus Mannose[1].

Vollständig kupferfreie Präparate werden selbst nach wochenlanger Dialyse nicht erhalten, woraus das ausgeprägte Adsorptionsvermögen von G gegenüber Metall-Ionen hervorgeht. Dabei ist noch zu bemerken, daß sich bei der Dialyse gegen Brunnenwasser auch der Calciumgehalt von G erhöht. Der Kupfergehalt der Asche schwankt zwischen 0,4 und 1%.

In der gleichen Weise wurde aus getrockneten, auf Sulfitablauge gezüchteten Oidium-Pilzen (Mycel, Biosyn) ein Gummi gewonnen, dessen Herstellung sich infolge der starken Quellungserscheinungen mit Alkali schwieriger gestaltete. Auch der relativ hohe Chitingehalt des Mycels machte sich bei der Darstellung ungünstig bemerkbar. Dieser Gummi stellt ein weißliches bis rötlichbraunes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar mit einem Aschegehalt von 0,34%; $[\alpha]_D^{20°} = +117{,}3°$.

Chemische und physikalische Eigenschaften von Kupfer-Gummi. Diese Verbindungen interessierten vor allem im Hinblick auf ihr späteres Verhalten beim quantitativen Nachweis der Hefe an Hand des Kupfergehaltes. Sämtliche Versuche, aus reinen Gummilösungen mit dem Reagens nach MICKO definierten Kupfer-Gummi herzustellen, scheiterten. Dies ist auf die Unbeständigkeit der Kupferlösung zurückzuführen, aus der beim Stehenlassen das für die Fällung von G notwendige Kupfer ausfällt und daher unbrauchbar wird. Auch FEHLINGsche Lösung ist ungeeignet, selbst dann, wenn bei gleicher Kupfer-Seignettesalz-Konzentration die NaOH-Menge verdoppelt wird. Es zeigen sich bei ihrer Anwendung im Filtrat der CuG-Fällung immer Nachtrübungen. Als am zweckmäßigsten erwies sich eine Mischung gleicher Teile einer Kupfersulfatlösung (7,0 g Kupfersulfat in 100 ml Wasser) und Seignettesalz-Natronlauge (30 g NaOH + 35 g Seignettesalz in 100 ml Wasser). Die Mischung, die unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt wurde, ist, bei Zimmertemperatur aufbewahrt, in dunkler Flasche 5 Tage lang ohne Veränderung haltbar.

[1] Die unterschiedlichen Drehungswerte deuten auf die verschiedenen Möglichkeiten des Baus des Hefemannan-Moleküls hin, das nach W. N. HAWORTH [12] entweder in Ketten von α-Pyranoseeinheiten mit 1,6-Verknüpfung besteht, die an jedem zweiten Glied einen *Mannosidorest* in 2-Stellung tragen. Oder die Ketten sind aus Mannopyranose-Einheiten abwechselnd in 1,2- und 1,6-Stellung verknüpft, wobei die in 3-Stellung gebundenen Glieder in 6-Stellung noch einen Mannosidorest enthalten. Dabei läßt sich nicht sagen, ob neben offenen Ketten auch β-Verbindungen vorhanden sind.

Eine wohldefinierte CuG-Verbindung erhält man, wenn man den CuG-Niederschlag mit 0,1n Alkalilauge und Methanol oder mit Methanol allein auswäscht; andere Waschmittel bewähren sich nicht. Die Löslichkeitsverhältnisse von reinem Kupfer-Gummi gehen aus den Tabellen 1 u. 2 hervor.

Tabelle 1. *Verhalten von* CuG *gegenüber Wasser von verschiedenem* p_H*-Wert.*

50 ml Puffergemisch	Verhalten von 0,1 g CuG nach 15 Min.	1 Std.	12 Std.	3 Tagen
$p_H = 8$	vollständig gelöst			
$p_H = 9$	vollständig gelöst			
$p_H = 10$	gequollen	teilweise gelöst	vollständig gelöst	
$p_H = 11$	gequollen		stärker gequollen	großenteils gelöst
$p_H = 12$	ohne Veränderung		etwas gequollen	gequollen

Tabelle 2. *Verhalten von* CuG *gegenüber* NaOH*-Lösung.*

NaOH-Lösung Normalität	p_H	Verhalten von 0,1 g CuG nach 1 Stunde	3 Tagen	6 Tagen
0,001	11	gequollen	vollständig gelöst	
0,01	12	ohne Veränderung	gequollen	vollständig gelöst
0,1	13	ohne Veränderung		

Aus diesen experimentellen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß die Löslichkeit von CuG abhängig ist von der Einwirkungsdauer des Lösungsmittels und von dessen aktuellem Säuregrad. CuG ist eine in Wasser leicht lösliche Substanz von türkisgrüner Farbe und zeigt einen Glührückstand von 10,6%; er ist löslich in Säuren, auch in verdünnter Essigsäure, dabei erhält man mit Salzsäure und Essigsäure hellgrüne Lösungen, mit Ammoniak- und Ammoniumsalzlösungen tiefblaue Kupfertetramminlösungen. Gießt man diese in Alkohol oder in Pyridin oder in 5%ige Natronlauge, so scheidet sich daraus die Kupfer-Gummiverbindung als Gallerte ab. In Alkali ist sie ebenso unlöslich wie in organischen Lösungsmitteln, in denen sie im Unterschied zu ihrem Verhalten gegenüber Lauge nicht aufquillt. Kupfergummi unterscheidet sich von reinem Gummi nur durch seine Unlöslichkeit in Alkalilauge, in der sich G glatt und leicht löst.

Auf diese Weise gelingt es, reine CuG-Lösungen herzustellen, deren tiefblaue Farbe in Ammoniak und Ammoniumsalzen eine quantitative colorimetrische Auswertung ermöglicht.

Photometrische Bestimmung von Kupfergummi.

Versuche mit gereinigtem Kupfergummi. Nach R. Bauer und J. Eisen [13] sind Kupfertetramminlösungen nur dann colorimetrisch auswertbar, wenn bei möglichst hoher Ammoniakkonzentration und bei tunlichster Abwesen-

heit fremder Anionen gemessen wird. Kupfertetramminlösungen zeigen nach orientierenden Vorversuchen mit dem Farbfilter S 61 (Stupho-Zeiss) eine maximale Absorption im Wellenbereich von 610 mμ.

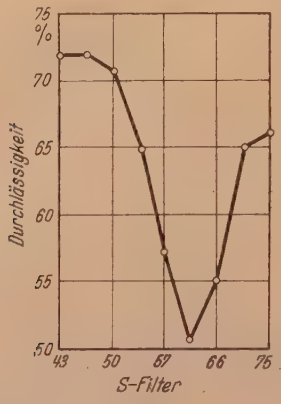


Abb. 1.

Tabelle 3.
Lichtdurchlässigkeit der Farbfilter.

Filter	Durchlässigkeit in %
S 43	72
S 47	72
S 50	71
S 53	65
S 57	57
S 61	51
S 66	55
S 72	65
S 75	66

Tabelle 4. *Extinktionskoeffizienten k und Eichfaktoren f von Kupfertetrammin-Lösungen verschiedenen Kupfergehaltes.*

Cu in mg %	k	$f = \frac{\text{mg \% Cu}}{k}$
2,5	0,024	104,2
2,5	0,024	104,2
2,6	0,025	104,0
4,9	0,047	104,5
5,3	0,053	100,0
9,9	0,095	104,2
9,9	0,097	102,1
10,6	0,101	105,0
14,8	0,145	102,1
14,8	0,142	104,2
15,8	0,156	101,3
21,1	0,198	106,6
24,8	0,243	102,1
24,8	0,240	103,4
26,0	0,252	103,2
29,6	0,295	100,4
29,6	0,291	101,7
		Mittel: 103,1

Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes wurde bewiesen; die Extinktion ist eine lineare Funktion der Konzentration (Tabelle 4. u. Abb. 2). Dabei ist aber die Einhaltung gleicher Ammoniakkonzentration und des gleichen Gehaltes von Fremdsalzen erforderlich. Falls sich die CuG-Verbindung ebenso wie eine reine Kupfertetramminlösung verhält, steht einer quantitativen Auswertung nichts mehr im Wege.

Versuchsanstellung. Reiner Hefegummi wird abgewogen und mit Wasser in einem Meßkölbchen gelöst. Von dieser Lösung gibt man einen aliquoten Teil in ein Becherglas von 500 ml und füllt mit Wasser bis zur 80 ml-Marke auf. Dazu läßt man 20 ml frisch bereitetes Kupferreagens fließen, rührt mit einem Glasstab gut um und erhitzt die Lösung auf einer Asbestplatte über freier Flamme 1 Min. lang zum gelinden Sieden. Hierauf wird unter ständigem Umrühren auf 20° C abgekühlt, wobei sich ein einheitlicher, feinkörniger, blauer CuG-Niederschlag abscheidet. Bei sehr geringen Niederschlagsmengen darf nicht zu lange gerührt werden, da sich CuG so fein verteilt, daß Filtrieren und Auswaschen sehr erschwert werden. Der CuG-Niederschlag wird durch Absaugen auf einem Glasfilter (Jena G 2) abgetrennt und dann dreimal mit je 10 ml 0,1 n Alkalilauge und dreimal mit je 10 ml Methanol bei abgestellter Saugpumpe ausgewaschen (zweckmäßigerweise wäscht man mit den Waschflüssigkeiten zuerst das Becherglas aus). Der hellblaue CuG-Niederschlag wird etwa 15–20 Sek. lang mit der Waschflüssigkeit durchgerührt, worauf man die Saugpumpe wieder in Gang setzt. Dadurch erhält man einen trocknen CuG-Rückstand mit blaugrüner Farbe.

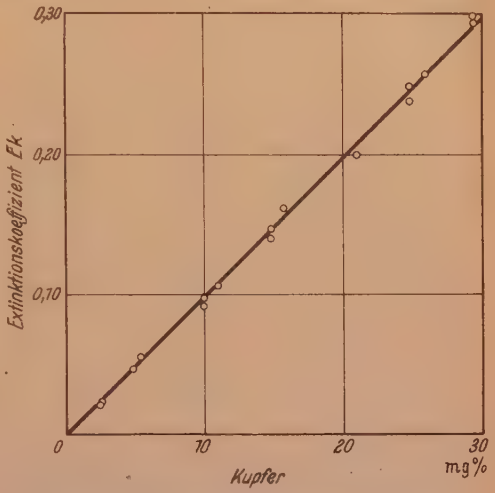


Abb. 2. Eichkurve der Kupfertetramminlösung.

Das Glasfilter, das den Hauptanteil des trockenen CuG aufnimmt, wird nun mit einem Vorstoß in der Weise auf einen Exsiccator gesetzt, daß das Ende des Vorstoßes in den Pyknometertrichter ragt, welcher auf dem im Innern des Exsiccators befindlichen Meßkolben von 50 ml Inhalt ruht (Abb. 3). Hierauf wird der trockene Kupfergummi mit etwas Wasser angefeuchtet; in das zur Fällung des Niederschlages benutzte Becherglas pipettiert man 10 ml Ammoniak (D 0,91), verdünnt mit etwa 10 ml Wasser und bringt nach dem Ausspülen des Becherglases etwa $^2/_3$ der Lösung auf das Glasfilter, wo der Kupfergummi durch Umrühren mit einem Glasstab gelöst wird.

Nun wird unter vorsichtigem Absaugen die restliche Ammoniaklösung auf das Filter gebracht, Becherglas und Filter werden zweimal mit Wasser nachgewaschen, hierauf wird nach Wegnahme des Filtervorstoßes und Pyknometertrichters die Lösung im Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt und mit Filter S 61 photometriert. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 5 (Abb. 4) festgehalten.

Die graphisch aufgetragenen photometrischen Werte lassen einen geradlinigen Kurvenverlauf erkennen, so daß bei reinen G-Lösungen der Extinktionskoeffizient und damit der Kupfergehalt mit wachsenden Mengen linear ansteigt. Es gilt also zwischen 30 und 500 mg % das Lambert-Beersche Gesetz auch für CuG. Somit kann aus dem Extinktionskoeffizienten, der vom Kupfergehalt der CuG-Menge abhängt, ein Rückschluß auf den G-Gehalt gezogen werden. Er kann bestimmt werden aus der Farbintensität einer

unbekannten ammoniakalischen CuG-Lösung mit Hilfe der Eichkurve oder mit dem Eichfaktor, indem man den Extinktionskoeffizienten k in die Formel $c = k \cdot 1008{,}8$ einsetzt.

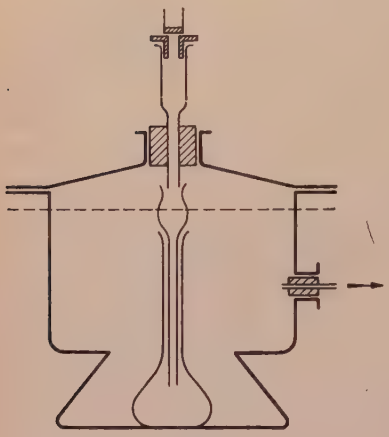


Abb. 3. Filtergerät.

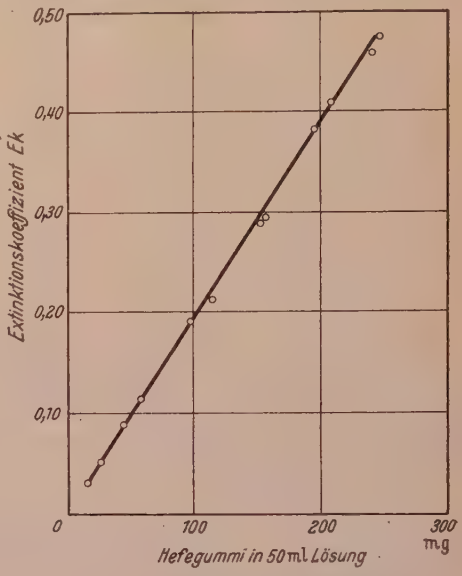


Abb. 4. Eichkurve der Kupfer-Hefegummilösung.

Tabelle 5. *Extinktionskoeffizienten k, Eichfaktoren f und Kupfergehalt von CuG-Lösungen bei verschiedener G-Einwaage.*

Einwaage mg G in 50 ml	k	$f = \frac{\text{mg \% G}}{k}$	Kupfergehalt von CuG $c = k \cdot 103{,}1$	
			mg	%
15,9	0,033	963,7	3,4	10,7
26,0	0,053	981,1	5,6	10,8
44,4	0,091	975,8	9,3	10,5
58,9	0,117	1006,8	12,0	10,2
98,1	0,197	995,9	20,3	10,1
114,7	0,221	1038,0	22,8	9,8
153,2	0,297	1031,6	30,7	10,0
155,6	0,302	1030,5	31,2	10,0
197,4	0,390	1012,3	40,2	10,2
208,9	0,416	1004,3	42,8	10,2
243,0	0,470	1034,0	48,4	10,0
248,3	0,484	1026,0	50,0	10,1
		Mittel: 1008,3		Mittel: 10,2

Versuche mit Kupfergummi aus Nährhefen.

Behandlung der Hefe mit wäßriger Alkalilauge. Die Versuche gelten der Beantwortung der Frage, ob auch der bei der Behandlung von Hefe mit wäßriger Alkalilösung anfallende Gummi zur stufenphotometrischen Messung geeignet ist. Nach zahlreichen Vorversuchen bewährte sich folgender Arbeitsgang:

Die Nährhefe wird mit 40 ml Wasser und 10 ml Natronlauge (5 g NaOH enthaltend) übergossen und 20 Min. lang auf der Asbestplatte über freier Flamme erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20° C säuert man die Lösung mit etwa 6,5 ml Eisessig auf p_H = 6–7 an, bringt die Lösung in ein 100 ml-Meßkölbchen und füllt zur Marke auf. Nun wird durch ein Filter (Schleicher & Schüll Nr. 1117½) filtriert und das klare Filtrat (60 ml) schwach alkalisiert, kurz aufgekocht und nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur so lange stehengelassen, bis sich nach etwa 5–10 Min. ein flockiger Niederschlag abgeschieden hat. Lösung und Niederschlag werden in ein Meßkölbchen gebracht, auf 100 ml aufgefüllt und dann so lange filtriert, bis eine völlig klare, mehr oder weniger gelbstichige Lösung anfällt. Trübe Lösungen sind zur nachfolgenden Kupferfällung ungeeignet. 80 ml des Filtrates versetzt man mit 20 ml Kupferreagens und behandelt sie, wie beschrieben, weiter. Vom Beginn der Versuchsanstellung bis zum Trocknen des Kupfergummis werden 3½ Std. benötigt; daran schließen sich die Behandlung mit Ammoniak und die stufenphotometrische Messung an, die noch eine weitere halbe Stunde erfordern, wobei 2 Bestimmungen im Parallelversuch gut nebeneinander ausgeführt werden können.

Untersucht wurden folgende Trockenhefen:

Torula utilis (Sulfitablauge) = I
Torula utilis (Holzzucker) = II
Oidium lactis (Sulfitablauge) = III*.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 6 und Abb. 5 festgehalten. Bei der graphischen Darstellung fällt der Verlauf der Kurven I, II und III auf. Der Kupfergehalt des Kupfergummis steigt, wie die Extinktions-

Tabelle 6.

Die stufenphotometrische Bestimmung von Hefegummi verschiedener Nährhefen.

Hefeart	Einwaage g	zur Fällung gebrachte Hefemenge g	k
I	0,5	0,24	0,055
	1,0	0,48	0,093
	2,0	0,96	0,193
	3,0	1,44	0,261
	4,0	1,92	0,325
	5,0	2,40	0,353
II	0,5	0,24	0,074
	1,0	0,48	0,122
	3,0	1,44	0,323
	5,0	2,40	0,474
III	0,5	0,24	0,070
	1,0	0,48	0,135
	3,0	1,44	0,346

koeffizienten zeigen, mit wachsender G-Menge nicht linear an, wie dies bei den Extinktionskoeffizienten gereinigter Gummis der Fall ist. Dabei wird

* Die Nährhefen wurden freundlicherweise von der *Zellstoffabrik Waldhof*, Kostheim, bzw. von der *Süddeutschen Holzverzuckerungs A.G.*, Regensburg, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle besonders gedankt sei.

bei hoher Hefeeinwaage ein geringerer Gehalt an CuG gefunden als bei niedriger.

Diese Beobachtungen können damit erklärt werden, daß bei der Reindarstellung ein mehr oder minder starker Abbau des Gummis eintritt und daß bei größeren Hefemengen die Aufschlußzeit mit Alkali zu kurz ist, um den Gummi vollständig aus den Hefezellen herauszulösen. Weiterhin muß damit gerechnet werden, daß noch andere in der Hefe vorhandene Substanzen bei dem angewendeten Arbeitsverfahren miterfaßt werden und die empfindliche Bestimmung stören.

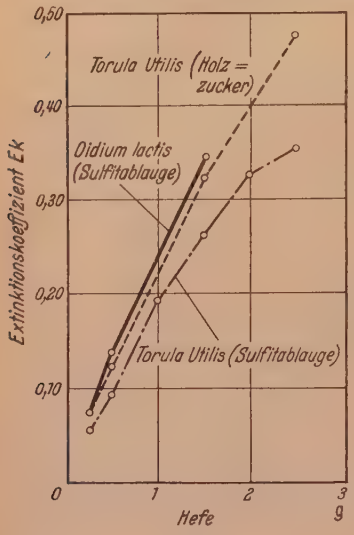


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Ek von der Hefemenge.

Signaturerklärungen: · — · — · — Torula Utilis (Sulfitablauge); – – – – – – – Torula Utilis (Holzzucker); ——— Oidium lactis (Sulfitablauge)

Bei II und III werden diese Störungen nicht beobachtet. Anscheinend fällt hier der Gummi in reinerer Form an, so daß die CuG-Lösung colorimetrisch besser ausgewertet werden kann. Die Beobachtungen bei I geben Anlaß, den Einfluß von Alkalien auf den Gummi in Abhängigkeit von der Zeitdauer zu verfolgen; dazu wurden 1 g und 3 g mit Alkalilauge behandelt, in der beschriebenen Weise untersucht und quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. *Der Einfluß von Alkali auf Hefe.*

Hefe-Einwaage . . . . . g	1,0	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0
Zur Bestimmung verwendet . . . . g	0,48	0,48	0,48	1,44	1,44	1,44
Dauer der Alkaliaufschließung in Min.	10	20	40	10	20	40
Farbe d. Gemisches: Cu-Reagens-G-Lösg.	blau			violett		schmutzig gelbbraun
Farbe des Kupfergummi	grünblau			grünblau	schmutzig grünblau	
Extinktionskoeffizient k	0,092	0,092	0,094	0,262	0,265	0,333

Bei 1 g Hefe genügt eine Behandlungszeit von 10 Min., eine Einwirkungsdauer von 20 bis 40 Min. wirkt sich nicht störend auf die photometrische Messung aus, wie dies die übereinstimmenden Extinktionskoeffizienten zeigen. Anders liegen die Verhältnisse bei höheren Einwaagen, wo eine Veränderung der Farbe der CuG-Lösung nach Violett bis Schmutziggelbbraun

zu beobachten ist. Der getrocknete Kupfergummi ist grünblau bis schmutziggrünblau gefärbt. Diese auffallende Farbveränderung, die wohl auf die Anwesenheit mitgeschleppter Eiweißstoffe (Biuretreaktion) zurückzuführen ist und die bei längerer Einwirkungsdauer nach Schmutziggelbbraun umschlägt, muß die colorimetrische Bestimmung stören. Das geht deutlich aus dem veränderten Extinktionskoeffizienten hervor, der bei 40 Min. langer Einwirkung zunimmt. Eine solche Steigerung ist also nicht durch eine vermehrte G-Menge bedingt, sondern vielmehr durch die Reaktion von Alkali mit anderen, insbesondere eiweißhaltigen Bestandteilen. Bemerkenswert ist hier noch, daß bei der Einwirkungsdauer von 10 bis 20 Min. der CuG-Wert konstant bleibt und erst nach 40 Min. steil ansteigt.

Aus den vorstehend experimentellen Befunden kann abgeleitet werden, daß bei Steigerung der Hefemengen mehr störende Begleitsubstanzen durch den Alkaliaufschluß in Lösung gebracht werden.

Behandlung der Hefe mit alkoholischer Kalilauge. Um die Störung durch Begleitsubstanzen zu vermeiden, wurde an Stelle von wäßriger alkoholische Alkalilauge verwendet, die sich bei der Stärkebestimmung nach J. Mayrhofer ausgezeichnet bewährt hat. Das Untersuchungsgut wird bei dieser Bestimmung mit heißer 8%iger Alkalilauge behandelt bis die vorhandenen Eiweißstoffe gelöst und die Fette verseift sind, wobei dann die Stärke als Kaliumverbindung in Form einer krümeligen Masse ungelöst zurückbleibt.

Dieses Verfahren wurde auf reinen Gummi angewendet, der, 1 Std. lang mit alkoholischer Kalilauge (8%) behandelt, keinerlei Veränderung erlitt, wie dies durch die quantitative stufenphotometrische Bestimmung des Kupfergummis bewiesen werden konnte. Nach diesen günstigen Beobachtungen wurde die Hefe I in der gleichen Weise behandelt, indem sie in einem Erlenmeyer-Kölbchen (mit Schliff) mit 50 ml 8%iger alkoholischer Kalilauge 45–60 Min. lang auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt wurde. Die rötlichbraune, alkoholische Lösung dekantiert man heiß durch ein Filter und sorgt dafür, daß möglichst wenig ungelöste Hefe auf das Filter gelangt. Der im Kölbchen verbliebene Rückstand wird mit 20 ml 90%igem Alkohol unter ständigem Umrühren aufgeschlemmt, nach dem Absitzenlassen von der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren befreit und diese Behandlung so lange wiederholt, bis die alkoholische Lösung nur noch schwach gelbstichig ist. Benutzt wird immer das gleiche Filter. Nach dem Abtropfenlassen wird dieses (ohne Trichter) auf das Erlenmeyer-Kölbchen aufgesetzt und mit einem Glasstab durchstoßen; die darauf befindlichen Hefeteilchen werden mit Wasser abgespült, wobei insgesamt 50 ml Wasser gebraucht werden. Nach Entfernung des Filters gibt man 10 ml Natronlauge (5 g NaOH enthaltend) in das Kölbchen und rührt den Heferückstand durch. Nach 20 Min. werden etwa 7 ml Eisessig zugegeben, worauf man die Flüssigkeit (p_H = 6–7) im Meßkölbchen auf 100 ml auffüllt. Die weitere Behandlung erfolgt in bekannter Weise (s. S. 141). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 (Abb. 6) zusammengefaßt.

Der Kurvenverlauf zeigt eindeutig, daß bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge keine störenden Stoffe miterfaßt werden; die ermittelten Extinktionskoeffizienten ergeben ein Kurvenbild, das mit demjenigen vom gereinigten Gummi weitgehend übereinstimmt. Aus der Krümmung der

Kurve kann auf den Grad der Verunreinigung des Kupfergummis geschlossen werden.

An Hand des Extinktionskoeffizienten kann also einerseits der G-Gehalt der Hefe, anderseits der Kupfergehalt von CuG ermittelt werden (Tabelle 8).

Tabelle 8. *Die stufenphotometrische Bestimmung von G in verschiedenen Hefearten nach Vorbehandlung mit alkoholischer Kalilauge.*

Hefeart	Hefe g/50 ml Meßlösung	k	$f = \frac{\text{Hefe}}{k}$	$c = k \cdot 1008{,}3$ mg	G in %	Cu-Gehalt des CuG mg	Cu-Gehalt des CuG %
I	0,24	0,044	5,45	44,4	9,2	4,5	10,2
	0,48	0,090	5,35	90,7	9,5	9,3	10,2
	0,72	0,131	5,5	132,1	9,2	13,5	10,2
	0,96	0,168	5,7	169,4	8,8	17,3	10,2
	1,20	0,204	6,0	205,7	8,6	21,0	10,2
	1,44	0,244	5,9	246,2	8,5	25,2	10,2
	1,92	0,309	6,2	311,6	8,1	31,9	10,2
		Mittel:	5,73				
II	0,48	0,097	4,95	97,8	10,2	10,0	10,2
	0,96	0,194	4,95	195,6	10,2	20,5	10,2
	1,44	0,287	5,0	289,4	10,0	29,6	10,2
	2,56	0,456	5,6	459,8	9,0	47,0	10,2
		Mittel:	5,1				
III	0,48	0,112	4,3	113,0	11,8	11,6	10,2
	0,96	0,218	4,4	219,8	11,4	22,5	10,2
	1,44	0,317	4,5	319,6	11,1	32,7	10,2
		Mittel:	4,4				

Zur *Berechnung* des Hefegehaltes (G-Gehalt 10,3% i.Tr.S.) sind mehrere Eichfaktoren erforderlich, wie sich aus dem leicht gekrümmten Kurvenverlauf (Abb. 6) ergibt. Setzt man diese in Anrechnung, dann weichen die Werte von der experimentell festgelegten Kurve ab (gestrichelte Linien in Abb. 7). Zur Berechnung des Hefegehaltes verwendet man folgende Eichfaktoren, indem man die gefundenen Extinktionskoeffizienten mit dem zugehörigen Eichfaktor multipliziert:

Extinktionskoeffizienten	zugehöriger Eichfaktor
von 0,050 bis 0,150	5,5
von 0,151 bis 0,219	5,75
von 0,220 bis 0,310	6,0

Zur Erläuterung der Tabelle 8 wäre noch anzuführen, daß in der Spalte 2 die zur Messung verwendeten Mengen, in der Spalte 3 die Extinktionskoeffizienten der Untersuchungslösung angegeben sind. Aus diesen Zahlen errechnen sich die Eichfaktoren. Aus dem Extinktionskoeffizienten und aus dem Eichfaktor für die G-Kurve (1008,3) kann der G-Gehalt ermittelt werden.

$$0{,}044 \cdot 1008{,}3 = 44{,}4 \text{ mg G};$$

desgleichen läßt sich aus dem Extinktionskoeffizienten und dem Eichfaktor für die Kupfer-Kurve (103,1) der Kupfergehalt des Kupfergummis berechnen wie folgt: $0{,}044 \cdot 103{,}1 = 4{,}5$ mg Cu.

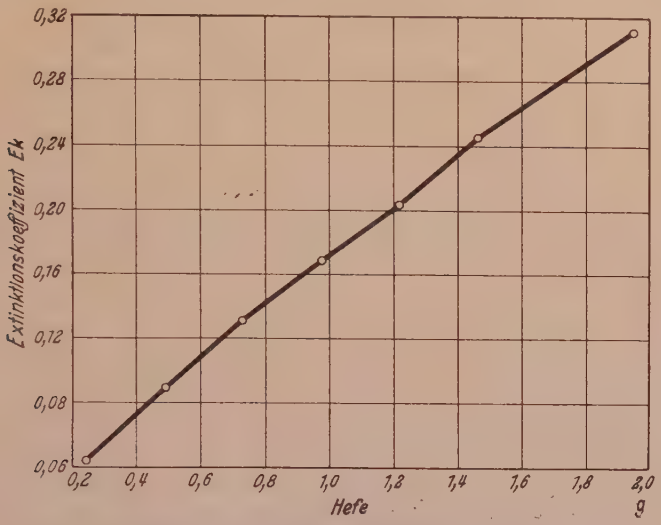


Abb. 6. Eichkurve einer mit alkoholischer Kalilauge behandelten Hefe.

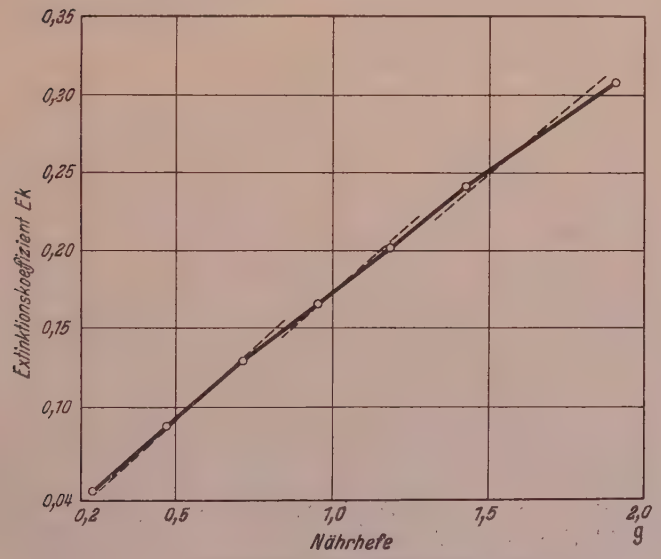


Abb. 7. Eichkurve der Torula utilis (Sulfitablauge).

Da je nach der Einwaage ein unterschiedlicher G-Wert ermittelt wird, muß zur Bestimmung des G-Wertes einer Hefe von 1,0 g Einwaage ausge-

gangen werden. Für die untersuchten Hefen I, II, III ergeben sich folgende G-Gehalte (s. Tabelle 9).

Tabelle 9. *Gummigehalt verschiedener Nährhefen.*

Hefeart	Gummi in %	Gummi in der Trocken-Substanz in %
I	9,5	10,3
II	10,2	11,1
III	11,8	12,7

Die Bestimmung von Nährhefe in Gemischen mit tierischen und pflanzlichen Stoffen.

Stärkefreie Lebensmittel. Das an reiner Nährhefe erprobte Arbeitsverfahren wurde nun auf Hefegemische übertragen, und zwar auf *Hefepastete*, *Brotaufstrich*, *Pilzbrühpaste*, *Zuckerpillen*, die sämtlich mit verschiedenen Hefemengen hergestellt waren. Des weiteren wurden Leberwürste der verschiedensten Zusammensetzung untersucht.

Die Lebensmittel wurden nach dem beschriebenen Arbeitsgang mit alkoholischer Kalilauge vorbehandelt, der Gummi gefällt und photometrisch bestimmt. Bei der *Pilzbrühpaste* und den *Zuckerpillen* ist es erforderlich, vor der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge eine Extraktion mit kaltem Wasser einzuschalten, wodurch lästige Begleitsubstanzen, insbesondere lösliche Zuckerstoffe entfernt werden.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu beweisen, wurde in einem Versuch zu 15 g Leberwurst B 1,0 g Nährhefe zugegeben; die Bestimmung erfolgte in beschriebener Weise. Ermittelt wurde $k = 0{,}230$, welcher Wert, mit dem Eichfaktor 6,0 multipliziert, 1,38 g Nährhefe entspricht.

Wie aus der Tabelle 10 ersichtlich ist, waren in 15 g dieser Leberwurst B 0,69 g Hefe ermittelt worden. Von dem nachträglichen Hefezusatz (1,0 g)

Tabelle 10. *Der gefundene Hefegehalt verschiedener Lebensmittel und Präparate.*

Art des Lebensmittels	Einwaage g	k	Hefemenge gefunden g	Hefemenge in %
Hefepaste	5,0	0,288	1,72	72
Brotaufstrich	2,5	0,117	0,64	53
Pilzbrühpaste	10,0	0,056	0,31	7
Zuckerpillen	10,0	0,103	0,57	12
Leberwurst A	20,0	0,095	0,52	5
Leberwurst B	15,0	0,125	0,69	7
Leberwurst C	5,0	0,134	0,74	31

gelangten im Untersuchungsgang 0,64 g zur Reaktion mit dem Kupferreagens. Theoretisch sollte also ein Hefegehalt von $0{,}69 + 0{,}64 = 1{,}33$ g aufgefunden werden. Der tatsächlich gefundene Gehalt von 1,38 g weicht

vom theoretischen um 3,8% ab. Eine zweite Bestimmung mit dem gleichen Ausgangsmaterial und dem gleichen Hefezusatz ergab eine Abweichung von —1,7%, also Differenzen, die innerhalb der erfahrungsgemäß ermittelten mittleren Fehlerbreite von 3,5 bis 4,0% liegen.

Ein weiterer Beweis für die Zuverlässigkeit der Methode war deswegen leicht durchzuführen, weil die vom Zucker befreiten Zucker-Pillen nachweislich (mikroskopisches Bild) nur aus Nährhefe bestanden. In dem zuckerfreien Rückstand wurde der Gesamtstickstoff nach KJELDAHL bestimmt; es wurden 5,6 % Stickstoff-Substanz ermittelt.

Da bekanntlich Nährhefen einen durchschnittlichen Gehalt von 45% Stickstoffsubstanz aufweisen, würde die oben ermittelte Menge 12,4% Nährhefe enthalten. Nach dem Arbeitsverfahren wurden quantitativ 12,0% gefunden, womit die gute Übereinstimmung eindeutig bewiesen ist.

Stärkehaltige Lebensmittel. Die Ähnlichkeit im chemischen Aufbau von Stärke- und Gummistoffen bedingt ein gleichartiges Verhalten, wodurch die Auftrennung der beiden Substanzen sich recht schwierig gestaltet. Dies veranlaßte einmal die Anwendung des Verfahrens nach J. MAYRHOFER, das sich recht gut bewährte, zugleich aber vermuten ließ, daß mit dem Hefegummi auch Stärke abgeschieden wird. Umgekehrt kann die Stärkebestimmung nach MAYRHOFER bei Gegenwart von Hefe zu falschen Ergebnissen führen. Solche Schwierigkeiten sind auch zu erwarten bei jenen Bestimmungsmethoden, die auf einer Hydrolyse der Stärke mit Säuren beruhen, denn damit wird auch der Gummi zu einfacheren reduzierenden Zuckern aufgespalten.

Erfolgversprechend erschien das Verfahren des diastatischen Abbaus der Stärke, da Hefegummi von Diastase nicht angegriffen wird. Voraussetzung dazu war, daß nicht andere Begleitstoffe der Hefe durch Diastase beeinflußt werden; es stellte sich aber heraus, daß das Hefeglykogen enzymatisch angegriffen wird, wodurch der leicht lösliche Gummi in Lösung gebracht wird. Damit war eine Abtrennung der G-Substanz von Stärke- und Stärkeabbauprodukten auf diesem Wege nicht möglich.

Es wurde daher versucht, G durch Ausfällung mit Kupferreagens abzutrennen, wie dies bei stärkefreien Stoffen gut gelingt. Untersucht wurde ein Gemisch von 9,0 g Hafermehl und 1,0 g Nährhefe und ein solches von 7,0 g Hafermehl und 3,0 g Hefe. Werden diese Gemische nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge mit einer wäßrigen Alkalilauge versetzt, so tritt eine vollständige Verkleisterung ein, wodurch die weitere Verarbeitung sehr erschwert wird. Erst nach Zugabe von Wasser kann die gequollene Stärke von der wäßrigen Lösung durch Abschleudern getrennt werden. Im wäßrigen Anteil wird in bekannter Weise G ausgefällt und bestimmt. Die beobachteten Werte sind unbrauchbar, da sie sämtlich zu hoch ausfallen. Dies ist ein sicherer Beweis dafür, daß die eingetretene Verkleisterung die Bestimmung stört.

Bei der guten Wasserlöslichkeit von G war es durchaus möglich, daß er auch durch Vorbehandlung mit alkoholischer Kalilauge, aber ohne zusätzliche wäßrige Alkalilösung gewonnen werden kann. Die Nährhefe wurde mit alkoholischer Kalilauge (8%ig) 30 Min. lang erhitzt und der von der dunkel gefärbten alkoholischen Lösung befreite Rückstand wurde mit Alkohol ausgewaschen. Hierauf wurde der Heferückstand mit kaltem Wasser behandelt und aus der abgetrennten Lösung fällte man nach dem Alkalisieren und Filtrieren den Gummi mit Kupferreagens. Bei einer Hefeeinwaage von 1,0 g wurde der gleiche k-Wert gefunden wie in der durch wäßrige Alkalibehandlung der Hefe erhältlichen Lösung.

Es wurde daher ein Hefe-Mehl-Gemisch mit alkoholischer Kalilauge in bekannter Weise erhitzt, der Alkohol abdekantiert, der Rückstand nach dem Auswaschen mit Alkohol mit 50 ml Wasser versetzt und 15 Min. lang durchgerührt. Eine Verkleisterung war nicht bzw. nur in ganz geringem Umfang zu beobachten. Der Brei wurde hierauf im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt, abgeschleudert und filtriert. Nach dem Alkalisieren des Filtrates erfolgt die Filtration des ausgefallenen Niederschlages und die Fällung des Gummis mit Kupferreagens aus dem völlig klaren Filtrat. Es war auffallend, daß der zähe Kupfergummi erst nach Methanolbehandlung körnig grießelig wurde.

Ansatz: 3 g Nährhefe + 7 g Hafermehl = 10 g. In der mit Kupferreagens versetzten Lösung befinden sich 5,6 g = 1,68 g Nährhefe, gefundener Wert für k = 0,261, berechneter Hefewert: $0{,}261 \cdot 6{,}0 = 1{,}57$ g Nährhefe.

In einem Ansatz von 1 g Nährhefe und 9 g Hafermehl wurden etwas höhere Werte gefunden, doch mußte auch aus diesem Versuch abgeleitet werden, daß eine photometrische Bestimmung von Kupfergummi und die Errechnung des Hefegehaltes gut reproduzierbare Werte liefern, allerdings unter der Voraussetzung, daß hochpolymere Kohlenhydrate und deren Umwandlungsprodukte nach Möglichkeit weitgehend entfernt werden.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Nährhefe in Lebensmitteln.

Der Untersuchungsgang zur Bestimmung des Nährhefe-Gehaltes in Lebensmitteln gliedert sich in folgenden Stufen:

Herauslösen von wasserlöslichen Kohlenhydraten aus dem Untersuchungsgut.
Entfernen von Fetten und Eiweißstoffen.
Lösen des Hefegummis.
Ausfällen des Kupfer-Hefegummis.
Auflösen des Kupfer-Hefegummis in Ammoniak und photometrische Kupferbestimmung.

Die Behandlung mit Wasser ist nur dann durchzuführen, wenn wasserlösliche Substanzen vorhanden sind. Ein Vorversuch im Reagensglas gibt darüber Auskunft.

Je nach der Menge des zu erwartenden Hefeanteiles wird von 5,0, 10,0 oder 15,0 g Untersuchungsmaterial ausgegangen. Die eingewogene Substanz wird mit etwa 100 ml Wasser übergossen, nach 15 Min. langem Durchrühren zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit dekantiert. Das Extrahieren mit Wasser wird so lange

wiederholt, bis nichts mehr in Lösung geht. Um anhaftendes Wasser zu beseitigen, wird schließlich eine Behandlung mit Alkohol angeschlossen.

Zum Entfernen von Fetten und Eiweißstoffen wird das Untersuchungsmaterial in einem ERLENMEYER-Kolben (Schliff) mit 50 ml 8%iger alkoholischer Kalilauge 45–60 Min. lang auf siedendem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die rötlichbraune, alkoholische Lösung dekantiert man heiß so durch ein Filter, daß möglichst wenig ungelöste Substanz auf das Filter gelangt. Der im ERLENMEYER-Kolben verbliebene Rückstand wird mit 20 ml Alkohol (90%) unter ständigem Umrühren aufgeschlämmt, nach dem Absitzenlassen von der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren befreit und diese Behandlung so lange wiederholt, bis die abgegossene alkoholische Lösung nur noch schwach gelbstichig ist. Benutzt wird immer das gleiche Filter. Nach dem Abtropfenlassen wird das Filter (ohne Trichter) auf den ERLENMEYER-Kolben aufgesetzt und mit einem Glasstab durchstoßen. Die darauf befindlichen Substanzteilchen werden mit 50 ml Wasser abgespült.

Um nun den Hefegummi in Lösung zu bringen, gibt man – nach Entfernen des Filters – 10 ml Natronlauge (5,0 g NaOH enthaltend) in den ERLENMEYER-Kolben, rührt das Untersuchungsgut durch, versetzt nach 20 Min. mit etwa 7 ml Eisessig (p_H des Gemisches 6–7) und füllt die Flüssigkeit im Meßkolben auf 100 ml auf. Von der durch ein Filter Nr. 1117½ (Schleicher & Schüll) klar filtrierten Lösung werden 60 ml bzw. 80 ml in einem ERLENMEYER-Kolben mit Alkalilauge schwach alkalisch gemacht und etwa 10 Min. stehengelassen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfällt. Lösung und Niederschlag werden in einen Meßkolben von 100 ml übergeführt, aufgefüllt und klar filtriert. Dabei fallen mehr oder weniger gelb gefärbte Lösungen an. Trübe Filtrate sind für die folgende Kupferfällung unbrauchbar.

Zur Ausfällung des Kupfer-Hefegummis werden vom klaren Filtrat 80 ml mit 20 ml Kupfer-Reagens versetzt. Das Kupfer-Reagens besteht aus gleichen Raumteilen Kupferlösung (7,0 g Kupfersulfat in 100 ml Wasser) und alkalischer Seignettesalzlösung (30,0 g Natriumhydroxyd und 35,0 g Seignettesalz in 100 ml Wasser).

Das Reaktionsgemisch wird mit einem Glasstab durchgerührt, zum Sieden erhitzt und unter dauerndem Umrühren bei dieser Temperatur etwa 1 Min. lang gehalten. Hierauf wird mit fließendem Wasser unter öfterem Umrühren auf 20° C abgekühlt, wodurch ein gleichmäßig körniger, blauer Kupfer-Gummi-Niederschlag erhalten wird.

Die abgekühlte Lösung wird sogleich samt Niederschlag durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (G 2) abgesaugt; der Rückstand wird mit je 10 ml 0,1 n Natronlauge dreimal behandelt und hierauf ebensooft mit je 10 ml Methanol, wobei vorher das zur Fällung benutzte Becherglas ausgespült wird. Ausgewaschen wird ohne abzusaugen, indem man den Kupfer-Hefegummi-Niederschlag etwa 15–20 Sek. lang mit einem Glasstab durchrührt. Nach dem Auswaschen wird die Saugpumpe erneut in Gang gesetzt. Schließlich wird der Niederschlag unter gleichzeitigem Saugen 5–10 Min. stehengelassen, wobei das Methanol verdunstet und der Kupfer-Hefegummi als trockenes Pulver von blaugrüner Farbe zurückbleibt.

Der Jenaer Filtertiegel, der die Hauptmenge des trockenen Kupfer-Hefegummis enthält, wird mit einem Vorstoß in der Weise auf einen Exsiccator gesetzt, daß das Vorstoßende in den Pyknometertrichter ragt, welcher auf dem sich im Exsiccator befindenden Meßkolben von 50 ml Inhalt ruht (s. Abb. 3 S. 142).

Nun wird der Kupfer-Hefegummi mit etwas Wasser angefeuchtet und mit wäßrigem Ammoniak (10 ml Ammoniak [D = 0,91] und etwa 10 ml Wasser) versetzt, mit dem vorher die in dem Becherglas etwa verbliebenen Kupfer-Hefegummi-Reste aufgelöst wurden. Durch Umrühren mit dem Glasstab wird das Inlösunggehen des Kupfer-Hefegummis erleichtert. Unter vorsichtigem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser erfolgt die vollständige Auflösung des Niederschlags.

Die blaue Lösung wird im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und ihre Extinktion im Stufenphotometer mit Farbfilter S 61 gemessen. Als Kompensationsflüssigkeit dient eine Lösung, die in 50 ml 10 ml Ammoniak (D = 0,91) enthält.

Zur Berechnung des Nährhefegehaltes, der in dem zur Bestimmung verwendeten Teil der Einwaage enthalten ist, wird der experimentell ermittelte Extinktionskoeffizient mit dem zugehörigen Eichfaktor multipliziert:

Extinktionskoeffizienten	zugehöriger Eichfaktor
von 0,050 bis 0,150	5,50
von 0,151 bis 0,219	5,75
von 0,220 bis 0,310	6,0

Beispiel der Berechnung.

Einwaage: 10,0 g Untersuchungsmaterial.

Nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge (8%) wird der Hefegummi mit wäßriger Alkalilauge ausgezogen, angesäuert und auf 100 ml aufgefüllt. 60 ml oder 80 ml klares, saures Filtrat werden alkalisiert und wieder auf 100 ml aufgefüllt. 80 ml klares, alkalisches Filtrat werden mit 20 ml Kupfer-Reagens versetzt und weiter behandelt, das sind 48 bzw. 64% der Einwaage. Die Extinktion wurde bestimmt in der 30,01 mm-Küvette (Stupho-Zeiss). Abgelesene Extinktion: 0,360. Daraus errechnet sich der Extinktionskoeffizient (Extinktion auf 10 mm Schichtdicke bezogen) zu $\frac{0{,}360}{3{,}001} = 0{,}120$. Für die Extinktionskoeffizienten von 0,050 — 0,150 wurde als Eichfaktor 5,5 festgelegt. $0{,}120 \cdot 5{,}5 = 0{,}66$ g Nährhefe in 48 bzw. 64% der ursprünglichen Einwaage. Wurden 60 ml saures Filtrat zur Bestimmung verwandt, so sind 0,66 g Nährhefe in 48% der Einwaage, im vorliegenden Fall in 4,8 g Untersuchungsmaterial, gefunden worden. Daraus errechnen sich $\frac{0{,}66 \cdot 100}{4{,}8} = 13{,}8\%$ Nährhefe. Bei 80 ml Lösung sind 0,66 g Nährhefe in 64% der Einwaage, also in 6,4 g Untersuchungsmaterial, dem entsprechen $\frac{0{,}66 \cdot 100}{6{,}4} = 10{,}3\%$ Nährhefe.

Zusammenfassung.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es wurden aus verschiedenen raschwachsenden Nährhefen (Torula utilis und Oidium lactis) die Gummistoffe rein dargestellt und deren chemische und physikalische Eigenschaften beschrieben. In ihren Eigenschaften stimmen die Gummistoffe weitgehend mit den in Brauerei- und Preßhefen gefundenen Hefemannanen überein.

2. Der rein dargestellte Kupfergummi wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es wurden die Fällungsbedingungen für chemisch definierte Kupfergummi-Verbindungen festgelegt. Dies gelingt durch Verwendung einer natronalkalischen Kupfer-Seignettesalz-Lösung bestimmter Zusammensetzung.

3. Für eine ammoniakalische Kupfergummi-Lösung gilt das Lambert-Beersche Gesetz. Es ist demnach möglich, in Kupfergummi-Lösungen den Kupfergehalt auf photometrischem Wege quantitativ zu ermitteln.

4. Kupfergummi kann aus Nährhefe durch Behandeln mit wäßriger Alkalilauge allein nicht hergestellt werden. Zur Entfernung von Begleitstoffen, welche die colorimetrische Bestimmung der Kupfergummis stören, ist eine Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erforderlich.

5. Die Bedingungen für die Gewinnung von reinem Kupfergummi aus Nährhefe mit alkoholischer Kalilauge werden festgelegt.

6. Auf Grund dieser Beobachtungen wird eine Arbeitsvorschrift zur Isolierung von Gummistoffen aus Nährhefen und deren Überführung in definierten Kupfergummi entwickelt. Die Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen auf photometrischem Wege wird festgelegt.

7. Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von Nährhefe in Gemischen mit tierischen und pflanzlichen Stoffen wird überprüft. Es zeigte sich, daß das Verfahren in stärkefreien Lebensmitteln gut reproduzierbare Werte liefert. Anwesenheit größerer Stärkemengen beeinträchtigt die Zuverlässigkeit des Verfahrens.

Literatur.

[1] Diemair, W. u. J. Koch: Z. Angew. Chem. (im Druck); Diemair, W. u. W. Poetsch: Biochem. Z. (im Druck). – [2] Decker, H.: Über den Nichteiweißstickstoff der Hefe. Referat bei der Tagung der deutschen physiologischen Chemiker in Bonn, Z. Angew. Chem. **60**, 53 (1948). – [3] Schülein, J.: Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel. Th. Steinkopff, Dresden 1935. – [4] Haworth, W. N., E. L. Hirst u. F. A. Isherwood: J. chem. Soc. London **1937**, 784. – [5] Fink, H. u. F. Just: Biochem. Z. **300**, 84 (1938). – [6] Stockehausen, F. u. K. Silbereisen: Wchschr. Brauerei **52**, 145 (1935). – [7] Fehr, F.: Inaugural-Diss. München 1932. – [8] Salkowski, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 499 (1894). – [9] Ling, A. R.: Wchschr. Brauerei **48**, 537 (1931). – [10] Micko, K.: Z. Unters. Lebensm. **8**, 230 (1904). – [11] Wheeler, St. J. u. B. Tollens: Diese Z. **49**, 544 (1901). – [12] Haworth, W. N.: J. chem. Soc. [London] **1941**, 833. – [13] Bauer, R. u. J. Eisen: Z. Angew. Chem. **52**, 459 (1939); vgl. diese Z. **120**, 307 (1940).

Professor Dr. Dr. Willibald Diemair, Frankfurt a. M., Universitäts-Institut f. Lebensmittelchemie, Paul-Ehrlich-Straße 40.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D.

Von

Willibald Diemair und Gisela Manderscheid.

1. Mitteilung.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. November 1948.)

Es besteht kein Zweifel, daß zum Nachweis und zur Bestimmung von D-Vitamin die biologischen Verfahren an erster Stelle stehen, die meist kurativen oder die prophylaktischen Methoden. Bei der Fülle an Erzeugnissen, die als Vitamin-D-haltig angepriesen werden, und die zum Teil durch Zugabe von Vitamin D oder durch Bestrahlung vitaminisiert werden, läßt sich ein solcher kurativer Test nicht immer durchführen, weshalb man schon lange bestrebt war, ein analytisch-chemisches Verfahren zu entwickeln, das neben der Sicherheit des biologischen Testes die einfache Handhabung und schnelle Durchführbarkeit gewährleistet. Die beobachteten Farbreaktionen [1] veranlaßten zum weiteren Studium ihres Ablaufs und dessen Beeinflußbarkeit durch die regelmäßig auftretenden Begleitsubstanzen (Vitamin A, Sterine u. a.). In der Literatur sind in den letzten Jahren eine Reihe von Farbreaktionen beschrieben, deren Spezifität in der Folgezeit bestritten wurde. Zahlreiche Nachweis-Reaktionen wurden nicht einmal mit Vitamin-D-haltigen Naturstoffen, sondern nur mit reinem bestrahltem Ergosterin ausgeführt.

W. Stoelzner [2] berichtet, daß Vigantolöl mit Phosphorpentoxyd eine rotbraune Färbung ergäbe, die aber unspezifisch sei. M. J. Shear [3] beschreibt eine Reaktion mit Anilin und konz. Salzsäure und O. Rosenheim und T. A. Webster [4] konnten damit eine Farbreaktion bei bestrahltem Ergosterin erhalten. Die Nachprüfung ergab aber mit reinem Vitamin D keine eindeutige Reaktion. E. Crûz Coke [5] führt eine Fällung einer alkoholischen Lösung von bestrahltem Ergosterin mit Salzsäure bei 80° C an, die sich mit grüner Farbe löst.

K. Blunt und R. Cowan [6] berichten, daß sich bestrahltes Ergosterin, nicht aber unbestrahltes, mit fuchsinschwefliger Säure violett färbt. Unbestrahltes Ergosterin unterscheidet R. Meesemaeker [7] von bestrahltem mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und chloroformhaltiger Zinkchlorid-Essigsäure, wobei das unbestrahlte Ergosterin eine grüne, das bestrahlte aber eine rote Farbe ergibt. Die von J. Bruckner [8] und später von R. Wait [9] beschriebenen Farbreaktionen mit krystallisiertem Vitamin D haben sich als unspezifisch erwiesen.

Bei sämtlichen Farbreaktionen des D-Vitamins handelt es sich um eine Halochromie, die auf einer Ionisation und der Ausbildung eines mesomeren Systems beruht. Für die mit Antimontrichlorid auftretende Blaufärbung hat in jüngster Zeit P. Meunier [10] den Reaktionsmechanismus weitgehend aufgeklärt. Gefärbte Reaktionsprodukte können dann erhalten werden, wenn die Reaktion im wasserfreien Milieu ausgelöst wird, d. h. in dessen Reaktions-System keine fremden OH-Gruppen vorhanden sind, die mit dem Reagens reagieren.

Durch Zugabe von ungesättigten Aldehyden müßte es also möglich sein, den Farbton zu vertiefen, wobei es aber für die spätere experimentelle Durchführung notwendig erschien, daß der Farbton auch beständig ist. Eine solche Stabilisierung erschien durch Erwärmung der Reaktionslösung oder durch Zugabe von Inhibitoren möglich. Des weiteren war darauf zu achten, daß die Reaktion nicht durch Eigenfärbung der begleitenden Sterine gestört würde, die in ihrem OH-Sauerstoff auch einen Elektronendonator tragen, der zu Färbungen führen kann.

Eigene Versuche.

Beim Erwärmen einer mit Antimontrichlorid ($SbCl_3$) versetzten Lösung des Unverseifbaren von Vigantol (in Chloroform) wurde eine beständige Grünfärbung beobachtet. Unsicher war, ob diese Färbung spezifisch für das Vitamin D ist, und ob und unter welchen Bedingungen das Intensitätsmaximum erreicht wird; ferner war zu klären, ob Fette und deren Begleitsubstanzen stören. Es wurde beobachtet, daß die Farbintensität der Vitamin-D-Konzentration proportional ist, und daß eine Erhöhung des $SbCl_3$-Gehalts nur eine geringe Farbvertiefung bedingt. Dabei kann mit 0,8 ml $SbCl_3$-Lösung das Maximum erreicht werden; weitere Zusätze ändern nichts, wie durch spätere photometrische Messungen gezeigt werden kann. Wird dann noch die Chloroform-Konzentration berücksichtigt, so kann bei einem Gesamt-Volumen der Reaktionslösung von 1,8 bis 2,8 ml selbst nach 2–3stündigem Stehenlassen ein beständiger blaugrüner Farbton erhalten werden. Dies wird durch Zusatz einer 5%igen Lösung von reinstem Guajakol erreicht. Ähnlich wirken auch andere Inhibitoren (z. B. Brenzcatechin)[1].

Nach diesen orientierenden Vorversuchen ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

Die zu untersuchende Substanz wird in 2 ml Chloroform gelöst, dazu werden 5 Tropfen einer 5%igen Guajakol-Lösung und 0,8 ml einer 20%igen $SbCl_3$-Lösung gegeben. Nach 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbad von 60° Celsius tritt eine von der Vitamin D-Konzentration abhängige, beständige Grünfärbung ein.

[1] Die Guajakol-Lösung wurde zum erstenmal von J. Rosenthal und J. Erdélyi beim Vitamin A-Nachweis benutzt, doch konnte später H. Willstaedt zeigen, daß die violette Reaktion auch ohne Guajakol ausgelöst werden kann.

Die in Tabelle 1 gebrachte Übersicht zeigt eindeutig, daß die Grünfärbung durch Sterine nicht gestört wird, es sei denn, daß sie im hundertfachen Überschuß vorhanden sind. Fette und deren Spaltprodukte stören durch eine Gelb- bzw. Braunfärbung, wodurch eine Verseifung natürlicher Fette notwendig wird.

Tabelle 1.

Die Antimontrichlorid-Guajakol-Reaktion mit verschiedenen Substanzen.

Substanz	Färbung in 2 ml Chloroform	Farbe der Reaktionslösung	
		unmittelbar nach Zugabe	nach 5′ im Wasserbad
Blindprobe	farblos	farblos	farblos
Haferöl	gelb	intensiv gelb	gelbbraun
Haferöl, unverseifbar	gelb	trüb, sehr blaß gelb	trüb, sehr bl. gelbbr.
Liposterin	gelb	hellgelbbraun	blaß graugelb
Liposterin, unverseifbar	gelb	sehr blaß gelb	sehr blaß gelb
Lebertran	blaß gelb	gelbbraun	braun
Phosphatid (Hafer)	blaß gelb	trüb, blaß gelb	trüb, blaß orange
Fettsäuren (Phosphatid)	sehr blaß gelb	sehr blaß gelb	sehr blaß gelb
Cholin, Colamin	farblos	farblos	farblos
Phytosterin	farblos	trüb, sehr blaß gelb	trüb, bl. gelbbraun
Sitosterin	farblos	farblos	sehr blaß violett
Cholesterin	farblos	farblos	farblos
Ergosterin	farblos	farblos	farblos
7-Dehydrocholesterin	farblos	farblos	farblos
Vigantolöl (Lebertran)	sehr blaß gelb	farblos	grauviolett
Vigantolöl (Olivenöl)	sehr blaß gelb	farblos	blaß braunoliv
Vigantol forte	farblos	farblos	intensiv grün
Vitamin A	farblos	blau	violettrot
Carotin	gelb	blau	farblos
Phytosterin (bestrahlt)	farblos	trüb, sehr bl. orange	blaß grauviolett
Cholesterin (bestrahlt)	farblos	sehr blaß rosa	sehr bl. rosaviolett
Ergosterin (bestrahlt)	farblos	blaß rotbraun	blaß grün, fluoresciert grün
7-Dehydrocholesterin (bestrahlt)	farblos	blaß rotbraun	gelboliv, fluoresciert grün

Die photometrische Bestimmung von Vitamin D_2 und D_3.

Über die quantitative Bestimmung von Vitamin D auf physikalischem Weg ist wiederholt berichtet worden. Neben Verfahren, die auf einer Absorptionsmessung im U.V. [11] beruhen und daher wenig spezifisch sind, wurde von W. Halden [12] und H. Brockmann [13] die spektralanalytische Auswertung der Farbreaktion in einem Wellenbereich von 500 mμ, die auch von L. K. Wolff [14] angewandt wurde, beschrieben. Die photometrische Bestimmung wurde von K. Ritsert [15] weiter ausgebaut. Die Empfindlichkeit der spektralphotometrischen Bestimmung von Vitamin D konnte durch Zusatz von Acetylchlorid zu $SbCl_3$ gesteigert werden. Die

Vitamin D-Bestimmungen beruhen auf der Messung der Intensität des Farbtones der in 0,2 ml Chloroform gelösten Substanz nach dem Versetzen mit 3 ml einer 20%igen $SbCl_3$-Lösung (in Chloroform)[1].

Dabei ist es wesentlich, genau 10 Minuten nach dem Zusatz des Reagenses zu messen, da zu diesem Zeitpunkt das Maximum der Intensität erreicht wird. Unbeständigkeit des Farbtons erschwert die Messungen insbesondere bei Reihenuntersuchungen. Die vorstehend entwickelte qualitative Methode mußte zu einer quantitativen umgearbeitet und dem Ritsertschen Verfahren gegenübergestellt werden. Dazu dienten reinste krystallisierte, unter N_2 einge-

Tabelle 2.

Die Durchlässigkeit bei verschiedenen Farbfiltern.

Filter	Durchlässigkeit in % Vitamin D_2 = 100 γ	Vitamin D_3 = 125 γ
S 43	57,0	49,5
S 47	59,5	53,0
S 50	67,5	57,0
S 53	74,5	66,2
S 57	79,0	69,0
S 61	67,0	54,5
S 66	48,0	36,5
S 72	28,0	21,0
S 75	21,0	14,0

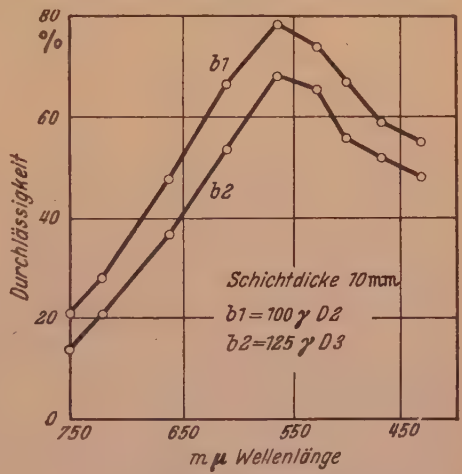


Abb. 1. Absorptionskurve von Vitamin D mit Antimontrichlorid-Guajakol.

schmolzene Präparate von Vitamin D_2 und D_3 (E. Merck, Darmstadt), die nach Ritsert untersucht wurden: 3000 γ Vitamin D_2 bzw. D_3 wurden in 6 ml reinstem Chloroform gelöst; von der Lösung wurden steigend 15–100 γ enthaltende Mengen (0,03 bis 0,2 ml) abpipettiert, mit Chloroform auf das einzuhaltende Endvolumen von 0,2 ml ergänzt und der Farbton mit $SbCl_3$ (mit und ohne Guajakol) nach dem Erwärmen der Lösung im Wasserbad bei 60° C und Erkaltenlassen photometriert. Wie aus den Tabellen 2 und 3 und den Abbildungen 1 und 2 hervorgeht, gehorcht die Farblösung mit $SbCl_3$ und Guajakol und Vitamin D dem Lambert-Beerschen Gesetz; der Ek-Wert ist der Vitamin D-Konzentration proportional[2].

[1] Das $SbCl_3$-Reagens muß vollkommen wasserfrei sein, da sonst Trübungen durch Bildung von Antimonoxychlorid oder Antimonhydroxyd entstehen, die eine photometrische Messung erschweren. Ferner darf das Chloroform keine Zersetzungsprodukte (Chlor, Phosgen u. a.) enthalten. Die Reinigung der Reagenzien hat Ritsert [15] genau beschrieben.

[2] Die aufgeführten Werte stellen Mittelwerte aus je 2 Bestimmungen und je 10 Ablesungen dar.

Tabelle 3.

Photometrische Bestimmung von Vitamin D_2 und D_3 nach Ritsert.

D_2, D_3 γ	Farbe der Reaktionslösung	Extinktionskoeffizient (Ek)		
		D_2	D_3	(Ritsert)
15	blaß orange	0,260	0,262	0,26
20	blaß orange	0,342	0,340	—
25	blaß orange	0,420	0,420	—
30	orange	0,509	0,511	0,51
45	orange	0,783	0,785	0,78
50	orange	0,854	0,857	—
60	intensiv orange	1,032	1,039	1,03
75	intensiv orange	1,283	1,288	—
100	intensiv orange	1,719	1,721	—

Weiterhin lassen die Absorptionskurven völlige Übereinstimmung mit Vitamin D_2 und D_3 erkennen, wobei ihr Abstand durch die Konzentrationsänderung bedingt ist. Bei der Messung von Vitamin-D-Mengen über 150 γ muß wegen des starken Farbtones eine geringere Schichtdicke (2,5–5 mm) gewählt werden. Dabei ist aber sehr wesentlich, daß das Vitamin D ebenfalls in 2 ml Chloroform gelöst wird, um die für die Messung geeignete Grünfärbung zu erreichen. Infolge des stets wechselnden Reinheitsgrades des $SbCl_3$ muß von jeder neu bereiteten Lösung eine Eichkurve aufgestellt oder Ek für eine 1%ige Lösung ermittelt werden. Bei Verwendung von reinstem Chloroform und reinstem $SbCl_3$ bleibt die Lösung 3–4 Wochen lang beständig, wenn sie unter Luftabschluß im Dunkeln verschlossen aufbewahrt wird. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so können sich die Werte gemäß der Abb. $2b_1$ verschieben. Zur Haltbarmachung des $SbCl_3$-Reagenses bei Anwendung des Verfahrens von Ritsert empfehlen H. Nield, W. C. Russell und A. Zimmerli [16] einen Zusatz von 1 bis 4% Acetylchlorid. Mit diesem Gemisch sind zwar Mengen von Vitamin D in einer Konzentration von 1:60000 noch nachweisbar (Abb. 3),

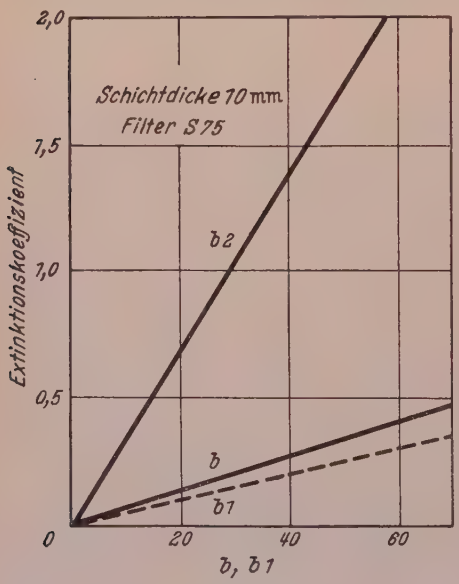


Abb. 2. Eichkurve zur Bestimmung von Vitamin D mit Antimontrichlorid-Guajakol. Die Kurve b_2 bezieht sich auf die fünffache Menge Vitamin D.

allein die Messung muß 1–2 Minuten nach Zugabe (Intensitäts-Maximum) erfolgen, da die Farbintensität abnimmt und der Farbton sich ändert, was für Reihenuntersuchungen sehr nachteilig ist. Außerdem ergibt dieses

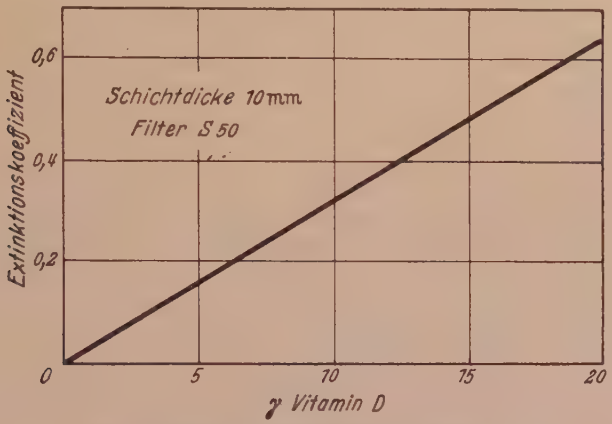


Abb. 3. Eichkurve zur Bestimmung von Vitamin D mit Antimontrichlorid-Acetylchlorid.

Gemisch mit Sterinen eine intensive Färbung. Auch ein Vanillinzusatz bedingt keine Vertiefung der Farbe. Der erhaltene Blauton ist nicht beständig und wechselt in Abhängigkeit von der Vanillinkonzentration.

Berechnung des Vitamingehaltes.

Da für eine Lösung von 100 γ in 2,8 ml Chloroform (3,57 mg in 100 g) ein Ek = 0,680 ermittelt wird, errechnet sich Ek für 1 ml einer 1%igen Lösung folgendermaßen:

$$E\left[\frac{1\,\%ig}{1\text{ ml}}\right] S\ 75 = \frac{0{,}68 \cdot 1000}{3{,}57} = 190{,}4.$$

Findet man nun bei der Prüfung einer D-Vitamin-Lösung unbekannten Gehaltes Ek = 0,337, so berechnet sich die Konzentration zu

$$\frac{0{,}337}{0{,}1904} = 1{,}77 \text{ mg in } 100 \text{ g}.$$

Es läßt sich demnach ohne Benutzung der Eichkurve der Vitamin-D-Gehalt rechnerisch ermitteln.

Veränderlichkeit des Vitamins D_2 durch äußere Einflüsse und die Auswirkung auf die $SbCl_3$-Reaktion. Wiederholt wurde beobachtet, daß längere Zeit aufbewahrte reine Vitamin-D-Lösungen, Vitamin-D-Milchzuckerverreibungen und auch D-haltige Auszüge nicht mehr die dem ursprünglichen Vitamin-D-Gehalt entsprechenden Extinktionen liefern. Es war daher zu überprüfen, ob und inwieweit Licht-, Luft- und Temperatur-Einflüsse eine Veränderung des Vitamins D bedingen.

Lösungen von reinem Vitamin D_2 in Chloroform (119 γ/0,2 ml) wurden teils offen unter Luftzutritt, teils verschlossen unter einer Stickstoffatmosphäre im Reagensglas im diffusen Tageslicht und im Dunkeln 60 Stunden lang stehengelassen; hierauf erfolgte die photometrische Bestimmung in bekannter Weise. Dieselbe Vitamin-D-Menge wurde nach dem Verdunstenlassen des Chloroforms mit 1 g Leinöl bzw. 1 g Haferöl aufgenommen und unter den gleichen Bedingungen behandelt. Vor der photometrischen Messung war hier eine Verseifung mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge notwendig.

Da ein etwaiger störender Einfluß durch Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte des Chloroforms zu erwarten war, wurde in einem weiteren Vergleichsversuch an Stelle von Chloroform Petroläther verwendet.

Im Hinblick auf später geplante Versuche wurden auch Mehl (Hafer, Weizen)-Vitamin D-Mischungen durch Verreiben einer petrolätherischen Lösung von 131,5 γ Vitamin D_2 mit 5 g Mehl hergestellt und unter den oben beschriebenen Bedingungen stehengelassen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 übersichtlich zusammengestellt.

Die quantitativen Bestimmungen zeigen, daß der Vitamin-D_2-Gehalt unter dem Einfluß von Licht und Luftsauerstoff bis auf einen kleinen Be-

Tabelle 4. *Die Veränderlichkeit des Vitamins D_2 durch Licht und Luft.*

119 γ D_2 wurden 60 Stunden aufbewahrt unter	im	Vitamin D_2 gefunden γ
sofort geprüft	sofort geprüft	119,0
Luft	Tageslicht	8,0
Luft	Dunkeln	11,0
Stickstoff	Tageslicht	91,5
Stickstoff	Dunkeln	119,0
Luft + 1 g Leinöl	Tageslicht	73,0
Luft + 1 g Haferöl	Tageslicht	91,5
N_2 + 1 g Leinöl	Tageslicht	77,0
N_2 + 1 g Haferöl	Tageslicht	98,0
N_2 + 1 g Haferöl	Dunkeln	119,0
131 γ D_2 (Petroläther)		
sofort geprüft	sofort geprüft	131,5
Luft	Tageslicht	11,0
Luft	Dunkeln	22,5
Stickstoff	Tageslicht	101,0
Stickstoff	Dunkeln	130,0
Luft + 5 g amerik. Weizenmehl	Tageslicht	98,0
Luft + 5 g Weizenmehl, Typ 1950	Tageslicht	71,0
Luft + 5 g Hafermehl	Tageslicht	80,5
5 g Weizenmehl (amer.) + 0,006 g Cysteinchlorid	Tageslicht	110,0
5 g Hafermehl + 0,006 g Cysteinchlorid	Tageslicht	101,0

trag vermindert wird, wobei sich Sauerstoff noch ungünstiger auswirkt als Licht. Diese Veränderung tritt bei Vitamin D_2 in organischen Lösungsmitteln rascher ein als bei Vitamin-D_2-Ölgemischen. Bei Haferöl tritt eine nicht unbekannte antioxydative Eigenschaft in Erscheinung. Die Zugabe von Mehlen verhindert diese oxydative Zerstörung ziemlich weitgehend, doch wird diese Wirkung noch erhöht bei gleichzeitiger Anwendung von Cysteinhydrochlorid.

Die Einflußnahme höherer Temperaturen auf Vitamin D_2 und deren Auswirkung auf die Farbreaktion geht aus den Versuchen der Tabellen 5 und 6 und Abb. 4 hervor.

Unter den gleichen Bedingungen wurden bei Luftausschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre Milchzucker-Vitamin D_2-Verreibungen bei erhöhter Temperatur behandelt, wie dies aus den Tabellen 5 und 6 hervorgeht. Der Stickstoff wurde vom Sauerstoff über alkalische Pyrogallollösung und anschlie-

Tabelle 5.

Die Veränderlichkeit des Vitamins D_2 durch höhere Temperaturen.

D_3-Milchzucker-verreibung g	Temperatur °C	Einwirkungszeit Minuten	Vitamin D_3 berechnet γ	Vitamin D_3 gefunden γ
0,09 + Mehl	220	30	87,5	17
	100	120		
0,05 + Mehl	220	30	50	10
	100	120		
0,09	120	30	87,5	18
	100	120		
0,05	120	30	50	13
	100	120		
0,12	120	30	120	24,5
	100	120		
0,12	120	30	120	33
	100	120		
0,12	120	30	120	49,5
		unter Stickstoff		
0,118	120	30	118	48
	100	120		
0,06	120	30	62	36
	100	120		
0,05	120	30	50	24,5
	100	120		
0,06	120	30	62	36
	100	120		
0,06	120	30	62	32
	100	120		
0,118	120	30	118	107,5

ßend über konz. Schwefelsäure gereinigt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß kurzzeitiges Erhitzen auf 80–100° C das Vitamin D_2 nicht schädigt, und daß erst bei längerer Einwirkung höherer Temperaturen ein Vitamin D_2-Schwund eintritt, unter Stickstoff-Atmosphäre aber nicht in der Größenordnung wie unter Lufteinflußnahme.

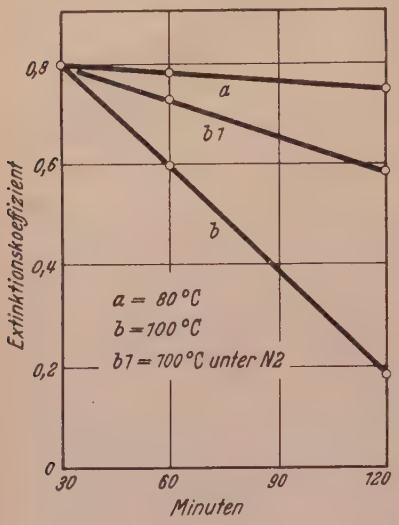


Abb. 4.

Der Einfluß verschiedener Temperaturen auf die Antimontrichlorid-Guajakol-Reaktion im Zeit-Extinktionsdiagramm.

Es ist zu erwarten, daß Vitamin D_2 durch höhere Temperaturen geschädigt (Stickstoffversuch) und bei Gegenwart von Luftsauerstoff oxydativ verändert wird. Solche oxydativen Veränderungen äußern sich in einem orangegelben Farbton nach eingetretener Reaktion.

Tabelle 6.

Die Veränderlichkeit des Vitamins D_2 durch höhere Temperaturen.

D_2-Milchzucker-verreibung g	Temperatur °C	Einwirkungszeit Minuten	Vitamin D_2 berechnet γ	Vitamin D_2 gefunden γ
0,12	100	30	120	119
0,12	100	60	120	88,5
0,12	100	120	120	28
0,12	80	30	120	119
0,12	80	60	120	118
0,12	80	120	120	110,5
		unter Stickstoff		
0,118	100	30	118	118
0,118	100	60	118	107,5
0,118	100	120	118	87
0,118	80	30	118	118
0,118	80	60	118	118
0,118	80	120	118	118

Photometrische Bestimmung von U.V.-bestrahltem Vitamin D_2.

Es ist bekannt, daß Vitamin D_2 bei längerer U.V.-Bestrahlung in Suprasterine und Toxisterine übergeht. Diese Veränderungen interessierten bei den vorliegenden Untersuchungen deshalb, weil bei den später noch zu

schildernden Adsorptionsanalysen die erhaltenen Schichten auf ihre Lumineszenz im U.V.-Licht geprüft werden sollten, wobei durch Bildung obengenannter Stoffe Veränderungen eintreten konnten, die die Vitamin D_2-Reaktion mit Antimontrichlorid stören würden.

Es wurden daher 0,2 ml einer Vitamin D_2-Lösung (1000 γ D_2 in 2 ml Petroläther) nach dem Verdünnen mit 2 ml Petroläther in einem Glasschälchen mit einer Quarzlampe (Heraeus, Hanau) im Abstand von 20 cm bestrahlt; nach verschiedenen Zeitabständen wurde die Vitamin D_2-Reaktion in beschriebener Weise angestellt und photometrisch ausgewertet.

Zunächst fiel auf, daß das bestrahlte Vitamin D_2 mit $SbCl_3$ in der Kälte eine blasse Gelbfärbung gibt, die sich innerhalb von 1 bis 2 Minuten beim Erwärmen nach Grün verändert und dabei eine deutliche Fluorescenz zeigt. Diese sichtbare Veränderung äußert sich noch deutlicher in der Extinktion bzw. den daraus errechneten Vitamin D_2-Werten, die aussagen, daß schon nach 1 Minute eine D_2-Verminderung um die Hälfte des Anfangswertes eintritt, der nach 20 Minuten langem Bestrahlen bis auf 15 γ D_2 absinkt. Demgegenüber tritt bei 3 Stunden langer Sonnenbestrahlung (bei gleicher Veränderung des Farbtons) ein Abfall von 100 γ auf 43,5 γ ein, ein Betrag, der etwa demjenigen einer 3 Minuten langen U.V.-Bestrahlung entspricht. Der Einfluß von Suprasterinen und Toxisterinen auf die Reaktion des Vitamins D mit Antimontrichlorid-Guajakol (Filter S 75) ist also nur gering, was für eine Vitamin D-Bestimmung in bestrahlten Hefen wesentlich ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Bedingungen zur photometrischen Bestimmung von Vitamin D mit Antimontrichlorid und Guajakol festgelegt. Die von der Vitamin D-Konzentration abhängige, beständige Grünfärbung wird durch Sterine nicht gestört, es sei denn, daß sie in 100fachem Überschuß vorhanden sind. Fette und deren Spaltprodukte stören durch eine gelbbraune Färbung, wodurch eine Verseifung natürlicher Fette notwendig wird.

Die Absorptionskurven von Vitamin D_2 und D_3 zeigen völlige Übereinstimmung. Der Vitamin D_2-Gehalt wird unter dem Einfluß von Licht und Luft vermindert, wobei sich der Luftsauerstoff ungünstiger auswirkt als Licht. Kurzzeitiges Erhitzen auf 80–100° C schädigt das Vitamin D_2 nicht, eine längere Einwirkung höherer Temperaturen bedingt einen Abfall, der in einer Stickstoff-Atmosphäre geringer ist als unter Sauerstoff-Atmosphäre.

Durch U.V.-Bestrahlung wird das Vitamin D_2 ebenso wie durch Sonnenlicht geschädigt, wobei die Verminderung durch 3stündige Sonnenbestrahlung etwa derjenigen einer 3 Minuten langen U.V.-Bestrahlung entspricht. Der Einfluß von Suprasterin und Toxisterin auf die Vitamin D-Reaktion ist nur gering, was für die Vitamin D-Bestimmung in bestrahlten Hefen von Bedeutung ist.

Literatur.

[1] Diemair, W. u. G. Manderscheid: Dtsch. Lebensm. Rundschau **44**, 240 (1948). – [2] Stoelzner, W.: Münch. Med. Wochenschr. **75**, 1584 (1928); vgl. diese **Z. 83**, 75 (1931). – [3] Shear, M. J.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **23**, 546 (1926). – [4] Rosenheim, O. u. T. A. Webster: Biochemic. J. **20**, 537 (1926). – [5] Crûz Coke, E.: Compt. rend. Soc. Biol. **105**, 328 (1930). – [6] Blunt, K. u. R. Cowan: J. Amer. med. Assoc. **93**, 130 1(1929). – [7] Meesemaeker, R.: Compt. rend. **190**, 216 (1930). – [8] Bruckner, J.: Biochem. Z. **270**, 346 (1934). – [9] Wait, R.: Pharm. Zentralhalle **78**, 237 (1937). – [10] Meunier, P.: Bull. Soc. chim. France **5**, 13 (1946); durch Chem. Zbl. **117**, I, 63 (1946). – [11] Nakamiya, Z.: durch Chem. Zbl. **110**, II, 2103 (1939). – [12] Halden, W.: Naturwissensch. **24**, 296 (1936). – [13] Brockmann, H. u. H. Chen: Z. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler) **241**, 129 (1938). – [14] Wolff, L. K.: Z. Vitaminforsch. **7**, 277 (1936). – [15] Ritsert, K.: Mercks Jahresber. **52**, 7 (1938). – [16] Nield, H., W. C. Russell u. A. Zimmerli: J. biol. Chemistry **136**, 73 (1940).

Prof. Dr. Dr. Willibald Diemair, Frankfurt a. M., Institut f. Lebensmittelchemie, Paul Ehrlich-Straße 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. A. Kurtenacker. H. Freytag.

Literatur. Erich Müller: *Elektrochemisches Praktikum.* Siebente, unveränderte Auflage. XVI, 287 Seiten mit 90 Abbildungen, 9 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947. Preis geb. DM 16,—.

Die vorliegende siebente Auflage ist ein unveränderter Abdruck der im Jahre 1942 erschienenen sechsten Auflage[1], die schon seit mehreren Jahren vergriffen war. Es ist dankbar zu begrüßen, daß das viel begehrte Werk durch den Neudruck nun wieder zugänglich geworden ist.

G. Schwarzenbach: *Allgemeine und anorganische Chemie, Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage.* Dritte, neubearbeitete Auflage. IX, 428 Seiten mit 103 Abbildungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1948. Preis geb. DM 15,—.

Das im Jahre 1941 erstmalig erschienene Werk[2] hat sich rasch durchgesetzt. 1943 kam die zweite, vermehrte und verbesserte Auflage heraus[3], und nun liegt bereits die dritte, neubearbeitete Auflage vor. Mit der Neubearbeitung ging eine starke Erweiterung des Werkes parallel, der Umfang vermehrte sich gegenüber der zweiten Auflage um mehr als 100 Seiten und die Zahl der Abbildungen stieg von 39 auf 103.

Die allgemeine Einteilung des Stoffes blieb von der ersten Auflage an unverändert. Abweichend von anderen Lehrbüchern der anorganischen Chemie werden also im ersten und Hauptteil des Werkes die Grundbegriffe und allgemeinen Gesetze entwickelt, wobei das moderne Valenzschema eine besonders ausführliche Behandlung erfährt. Der zweite kleinere Teil des Buches dient der speziellen Beschreibung der Stoffe, die in vorwiegend unpolare und flüchtige Stoffe, salzartige Stoffe, metallische Stoffe und in diamantartige und graphitartige Stoffe unterteilt werden.

Das Lehrbuch von Schwarzenbach ist ein durchaus originelles Werk, das dem Leser in gedrängter Form, aber in sehr klarer, einfacher Sprache einen Überblick über den jetzigen Stand der allgemeinen und anorganischen Chemie vermittelt. Das Werk kann dem fortgeschrittenen Studierenden der Chemie sowie dem bereits in der Praxis stehenden Chemiker zur Auffrischung und Ergänzung ihrer Kenntnisse warm empfohlen werden.

A. Kurtenacker.

---

[1] Vgl. diese Z. **125**, 426 (1943).
[2] Vgl. diese Z. **123**, 349 (1941).
[3] Vgl. diese Z. **126**, 101 (1943).

Ferroäthylendiamminsulfat $(CH_2NH_3)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (Äthylendiammonium-Ferrosulfat) **als Urtitersubstanz in der Maßanalyse** empfehlen Kathryn P. Caraway und Ralph E. Oesper[1].

Das von H. Grossmann und B. Schück[2] dargestellte Salz soll an die Stelle von Mohrschem Salz treten. Man erhält die genannte Verbindung nach der gegebenen Vorschrift[2] ohne Schwierigkeit als feinkörnigen krystallinen Niederschlag; sie ist leicht zu reinigen und zu trocknen, dabei ist sie beständiger als das Mohrsche Salz. Wie die Untersuchungen von Caraway und Oesper ergeben haben, reagiert sie mit eingestellten Lösungen der drei Oxydationsmittel, die man gewöhnlich zu oxydimetrischen Titrationen benutzt [$K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ und $Ce(SO_4)_2$], genau entsprechend den stöchiometrischen Verhältnissen. Das Salz ist äußerst beständig; bei einem Versuch, bei dem es 149 Tage lang im Laboratorium offen, d. h. nur leicht bedeckt, aufbewahrt wurde, veränderte es sich in keiner Weise. Zur Titration diente als Indikator Diphenylamin (1%ige Lösung in konz. Schwefelsäure) bei Kaliumdichromat, Erioglaucin A (1%ige wäßrige Lösung) oder Ferroin (0,025 mol. Lösung) bei Cerisulfat. Zur Titration von Permanganat benötigt man keinen Indikator. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen vorzügliche Übereinstimmung mit den Werten, die mit den drei genannten, bisher üblichen Urtitersubstanzen erhalten wurden. Die neue Urtitersubstanz, die in den Vereinigten Staaten bald unter dem Namen Oespers Salz in den Handel kommt, soll dort das Mohrsche Salz ersetzen, dem gegenüber es den Vorzug größerer Beständigkeit aufweist. R. Fresenius.

Redoxindikator. F. Wm. Cagle und G. F. Smith[3] untersuchten die Anwendbarkeit des *α,α′-Dipyridyl-Eisen(II)-Komplexes* als Redoxindikator bei der Eisentitration mit Cer(IV)-sulfat. Der Komplex $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$, der intensiv rot gefärbt ist (Absorptionsmaximum bei 522 mμ), geht bei dem Oxydationspotential 0,97 Volt in den entsprechenden Eisen(III)-Komplex über, der blaßblaue Farbe besitzt und in verdünnter Lösung fast farblos erscheint. Der Eisen(III)-Komplex ist in mineralsaurer Lösung weniger beständig als der Eisen(II)-Komplex. Aus diesem Grunde zog man bisher meist o-Phenanthrolin (Ferroin) dem Dipyridyl als Redoxindikator vor. Die Versuche von Cagle und Smith ergaben aber die volle Brauchbarkeit des bedeutend weniger kostspieligen Dipyridyls.[4]

Man stellt den Indikator am besten als Perchlorat $(C_{10}H_8N_2)_3Fe(ClO_4)_2$ her: Es wird eine frisch bereitete Lösung von 6,9503 g krystallisiertem Ferrosulfat zu 11,7135 g α,α′-Dipyridyl zugefügt. Das Dipyridyl geht sehr rasch unter Bildung der intensiv roten Lösung des Komplexsalzes $(C_{10}H_8N_2)_3FeSO_4$ in Lösung. Man verdünnt die Lösung mit Wasser auf 300 ml und versetzt mit Perchlorsäurelösung (1 Vol. 72%iger Säure mit 10 Vol. Wasser verdünnt) bis zur vollständigen Fällung des Perchlorates.

[1] J. Chem. Educat. **24**, 235 (1947).
[2] Z. anorg. Chem. **50**, 26 (1906).
[3] Analytic. Chem. **19**, 384 (1947).
[4] Über Vorschläge zur Anwendung von α,α′-Dipyridyl als Indikator bei der Eisentitration mit Cer(IV)-sulfatlösung vgl. u. a. diese Z. **107**, 287 (1936); **129**, 174 (1949).

Der Niederschlag wird in einen Glasfiltertiegel abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen, bei 90 bis 100° getrocknet und kann in dieser Form aufbewahrt werden. Als Indikatorlösung dient die gesättigte wäßrige Lösung des Perchlorates, die 1,65 g des Salzes in 1000 ml enthält. Man benutzt genau 1 ml dieser Lösung für jede Titration. Die Indikatorkorrektur beträgt dann 0,02 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung.

Man könnte auch die ursprünglich erhaltene Sulfatlösung als Indikatorlösung verwenden. In diesem Falle macht aber die genaue Dosierung der Indikatormenge (1 Tropfen) für jede Titration Schwierigkeiten und demnach auch die sichere Feststellung der Indikatorkorrektur.

Günstige Titrationsbedingungen sind: 2n schwefelsaure Lösung, Titrationsvolumen etwa 150 ml, 1 ml gesättigte Indikatorlösung, 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung (2n schwefelsauer) als Maßflüssigkeit. Der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt erfolgt sehr scharf von Orange zu praktisch Farblos. Die Ergebnisse sind genau reproduzierbar. Der Farbenumschlag ist beliebig oft reversibel, auch dann, wenn man die Lösung mit einem mäßigen Überschuß an Oxydationsmittel versetzt hat und erst nach einigen Minuten zurücktitriert.

Der Indikator eignet sich zur Eisenbestimmung in schwefelsaurer Lösung, wobei die Reduktion des dreiwertigen Eisens mit amalgamiertem Zink im Jones-Reduktor durchgeführt werden kann. Nach Versuchen der Verfasser liefert auch die Titration in salzsaurer Lösung (nHCl) nach Reduktion des Eisen(III)-salzes im Silber-Reduktor von Walden sehr genaue Werte. Zu berücksichtigen ist in diesem Falle allerdings, daß der Farbenwechsel im Äquivalenzpunkt von Orange nach Gelb erfolgt. Entfärbung der Eisen(III)-Lösung mit Phosphorsäure kann nicht verwendet werden, weil mit 4wertigem Cer unlösliche Cer(IV)-phosphate entstehen. A. Kurtenacker.

Die Genauigkeit visueller Extinktions-Messungen an den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches untersuchte ausführlich G. Kortüm[1]. Die in der Gleichung für die relative Streuung der gemessenen Extinktion auftretende Größe dJ/J wurde in ihrer Abhängigkeit von der Gesichtsfeldhelligkeit bereits von P. H. Keck[2] behandelt. Unbeantwortet blieb hierbei die Frage, inwieweit dJ/J im physiologisch günstigen Leuchtdichtebereich von etwa 20–10000 asb (Apostilb) noch von dem zur Messung benutzten Spektralbereich abhängt. Damit wird das Weber-Fechnersche Gesetz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des gebrauchten Lichtes hinsichtlich seiner Gültigkeit diskutiert. Die an einem Pulfrich-Photometer mit S-Filtern bei angenähert gleicher Gesichtsfeldhelligkeit durchgeführten Messungen zeigten, daß im Violett und Rot die Streuungen etwas größer sind, jedoch von einem Gang über den ganzen Spektralbereich weder im Mittel noch bei den Beobachtern gesprochen werden kann. Beim Filter S 50 tritt immer ein großer Fehler auf. Nachdem nun die Einstellstreuung dJ/J sich mit den Wellenlängen nur ganz wenig ändert und daher die geringe Gesichtsfeldhelligkeit der benutzten Filter die relative Streuung an den Gren-

[1] Angew. Chem. A **59**, 160 (1947).
[2] Optik **1**, 449 (1946).

zen des sichtbaren Spektralbereiches allein verursacht, so muß zwecks Erhöhung der Meßgenauigkeit die Leuchtdichte so weit gesteigert werden, daß das Auge in seinem physiologisch günstigen Helligkeitsbereich arbeiten kann. Hierbei ergeben sich sehr große technische Schwierigkeiten. Jedenfalls erreicht man mit lichtelektrischen Geräten mühelos eine relative Streuung der Extinktion von 0,1%, auch bei Extinktionen von E$\sim$0,1 und entsprechend geringen Leuchtdichten, eine bei visuellen Messungen unerreichbare Genauigkeit. H. Freytag.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. H. Freytag.

Literatur. S. Walter Souci: *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie.* Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg 1947. Erster Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. Vierte, ergänzte und verbesserte Auflage. VIII, 143 Seiten. Preis brosch. DM 6,50. Zweiter Teil: Ausführung qualitativer Analysen. Vierte, ergänzte und verbesserte Auflage. XII, 127 Seiten. Preis brosch. DM 5,40.

Die im Jahre 1943 herausgebrachte 3. Auflage der beiden ersten Teile der Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie[1] war bald nach ihrem Erscheinen vergriffen. Bei der dadurch notwendig gewordenen Neuauflage blieb die bewährte Einteilung des Stoffes unverändert[2]. Einzelne theoretische Kapitel wurden der besseren Verständlichkeit wegen neu geschrieben, im zweiten Teil baute man verschiedene neuere Nachweisreaktionen in den Analysengang ein, ohne aber durch diese Änderungen und Ergänzungen den Gesamtumfang der Büchlein wesentlich zu vermehren.

Die beiden Teile der Anleitung werden zweifellos auch in der Neuauflage vielen Studierenden willkommene und zuverlässige Führer durch das analytisch-chemische Praktikum sein.

A. Schleicher: *Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegung von Elektrolyt oder Elektrode.* Dritte, neubearbeitete Auflage von Fischer-Schleicher „Elektroanalytische Schnellmethoden". XV, 193 Seiten, mit 17 Abbildungen und 22 Tabellen. (In der Sammlung W. Böttger, Die chemische Analyse, IV./V. Band.) Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1947. Preis geb. DM 23,80, geh. DM 22,—.

Seit Erscheinen der ersten Auflage von Fischers Elektroanalytischen Schnellmethoden sind 40 Jahre vergangen. Die zweite, von A. Schleicher neubearbeitete und vermehrte Auflage erschien 1926[3], und nun mußte die dritte Auflage herausgebracht werden, um der anhaltenden Nachfrage nach

[1] Vgl. diese Z. **126**, 340 (1944).

[2] Vgl. dazu die ausführliche Besprechung der zweiten Auflage in dieser Z. **123**, 23 u. 358 (1942).

[3] Vgl. diese Z. **70**, 314 (1927).

dem Werk zu genügen. Die „Elektroanalytischen Schnellmethoden" haben also in den 40 Jahren nicht an Aktualität eingebüßt.

Die neue Auflage ist gegenüber der zweiten weitgehend umgearbeitet worden. Methoden, die praktisch keine Weiterentwicklung gefunden haben, sind fortgelassen, bei den Verfahren zur Untersuchung von Erzen, Rohstoffen und Hüttenerzeugnissen, die bereits ausführlich in der „Analyse der Metalle, Schiedsverfahren des Chemiker-Fachausschusses des Metall und Erz e. V." behandelt sind, begnügte sich A. SCHLEICHER mit dem Hinweis auf dieses Werk, auch in der Beschreibung der Apparatur fand eine Beschränkung auf die wichtigsten Typen statt. Dagegen sind die Methoden der sog. „inneren Elektrolyse", an deren Ausbau Prof. SCHLEICHER maßgeblich mitwirkte, neu aufgenommen. Auch die von A. SCHLEICHER neu eingeführte Bewertung der Schnellmethoden vom Standpunkt der „analytisch genutzten Arbeit und Leistung" wird ausführlich erläutert.

Der Gesamtstoff ist in drei Abschnitte gegliedert, nämlich in den methodischen Teil, den handwerklichen Teil und den praktischen Teil. Im methodischen Teil werden die theoretischen Grundlagen behandelt und die Begriffe der analytisch genutzten Arbeit und Leistung des galvanischen Elementes sowie Arbeit und Leistung der von außen mit Strom gespeisten Zelle entwickelt. Im handwerklichen Teil erfolgt die Beschreibung der Geräte, der Fällungsverfahren (unter besonderer Berücksichtigung der inneren Elektrolyse), der Elektrolytansätze und der Methoden zur Beendigung der Bestimmung. Der Praktische Teil schließlich umfaßt die Arbeitsvorschriften für die Einzelbestimmung der Metalle, die Verfahren der Metalltrennung und praktische Beispiele für die Metallbestimmung in Legierungen, Erzen, Konzentraten u. dgl. Auch hier findet die innere Elektrolyse weitgehende Berücksichtigung. A. KURTENACKER.

Eine photometrische Fluor-Bestimmung mit Eisensalicylat gibt M. KORTÜM-SEILER an[1]. Fe(III)-Ionen liefern bei p_H 2,7 mit Salicylsäure einen violetten Komplex mit einem bei 550 mμ liegenden Maximum. F′- und SiF_6''-Ionen verhindern diese Komplexausbildung unter bestimmten Bedingungen bei Zugabe der in bezug auf die Fe(III)-Menge zweifach äquivalenten F′-Menge, indem sie die Farbintensität der Verbindung um fast 70% herabsetzen. Nach Herstellung der Lösungen ist die Farbintensität sofort konstant und bleibt tagelang unverändert. Phosphat-Ionen dürfen nicht anwesend sein, Al-Ionen und lösliche Kieselsäure stören nicht mehr als andere Neutralsalze. Verwiesen sei hinsichtlich Wahl der Versuchsbedingungen und Leistungsfähigkeit der Methode auf eine frühere Veröffentlichung[2].

In einen 250 ml-Meßkolben werden 2–50 ml einer $2 \cdot 10^{-3}$ n HF-Lösung gegeben, mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt und mit 5 Tropfen einer 0,04%igen Bromphenolblau-Lösung (alkoh.) versetzt. Man setzt verdünnte Salzsäure bis zur schwach blauen Färbung der Lösung zu und vergleicht mit einem Standard. Dann werden 25 ml einer $2 \cdot 10^{-3}$ n Natriumsalicylat-Lösung und 25 ml einer $2 \cdot 10^{-3}$ mol Fe(III)-

[1] Angew. Chem. A **59**, 159 (1947).
[2] KORTÜM, G.: Angew. Chem. A **58**, 37 (1945).

chlorid-Lösung in 0,1n Salzsäure zugefügt. Nun wird auf 250 ml aufgefüllt. Man mißt die Extinktion, die tagelang konstant bleibt. Lösungen unbekannten F′-Gehaltes behandelt man gleichartig. Eine Fe(III)-salicylat-Lösung ohne F′-Zusatz kann anstatt Wasser als Vergleichslösung benutzt werden; der Extinktionsunterschied wird dann direkt gemessen. Auch hier gewinnt man eine entsprechende Eichkurve. – Die Fe(III)-chlorid-Lösung stellt man durch Verdünnen einer 10mal konzentrierteren Lösung her (5,406 g $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$, Merck, p. a. je Liter n HCl). Fe-Gehaltkontrolle nach Herstellung der konz. Lösung durch Messung ohne F′-Zusatz. Die Natriumsalicylat-Lösung enthält je Liter 0,3200 g. Die HF-Lösung gewinnt man durch Verdünnen von reinster Flußsäure p. a. und Gehaltsbestimmung durch Titration (Phenolphthalein), Aufbewahrung in paraffinierten Flaschen. H. Freytag.

Eisen. *Qualitativer Nachweis.* P. Wenger und R. Duckert[1] untersuchten über 100 Eisenreaktionen, von denen sich aber nur die nachstehend angeführten Reaktionen für den Eisennachweis geeignet erwiesen. Es sind dies drei Reaktionen des Eisen(II)-Ions und um sechs Reaktionen des Eisen(III)-Ions.

Eisen(II)-Reaktionen.

α,α′-*Dipyridyl* (2%ige Lösung in 3n Salzsäure) färbt neutrale oder ammoniakalische Eisen(II)-Lösungen bei Raumtemperatur rot. Durch Tüpfelreaktion (Tüpfelplatte oder Filtrierpapier) können noch 0,02 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ in 0,03 ml Lösung erfaßt werden, entsprechend $10^{-6{,}18}$ g Fe in 1 ml Flüssigkeit. In der Eprouvette (5 ml Lösung) beträgt die Erfassungsgrenze 0,5 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ oder 10^{-7} g $Fe^{\cdot\cdot}$/ml. Die Reaktion ist spezifisch, die Ionen der folgenden Metalle stören nicht: Ag, Hg, Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Ta, Al, Cr, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ce, La, Y, Zr, Ti, Th, Tl, Be, Zn, Mn, Co, Ni, Ca, Sr, Ba, Mg, Alkalimetalle.

o-Phenanthrolin (0,025 mol. wäßrige Lösung) gibt mit Eisen(II)-Ion in saurer bis neutraler Lösung bei Raumtemperatur eine rote Färbung. Die Reaktion ist auf der Tüpfelplatte oder in der Eprouvette ebenso empfindlich wie die Dipyridylreaktion, beim Tüpfeln auf Filtrierpapier ist die Empfindlichkeit etwas geringer (0,06 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ = $10^{-5{,}70}$ g $Fe^{\cdot\cdot}$/ml). Von den oben angeführten Fremd-Ionen wirken Iridium-Ionen störend.

Dimethylglyoxim (1%ige alkoholische Lösung) färbt Eisen(II)-Lösungen in alkalischer (ammoniakalischer) Lösung bei Raumtemperatur rot. Auf der Tüpfelplatte können 0,06 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ ($10^{-5{,}70}$ g $Fe^{\cdot\cdot}$/ml), in der Eprouvette 1 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ ($10^{-6{,}70}$g $Fe^{\cdot\cdot}$/ml) nachgewiesen werden. Die Reaktion wird beeinträchtigt durch: $Cu^{\cdot\cdot}$, As, Au, Rh, Ir, W, V, Mn. $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ reagieren mit Dimethylglyoxim ebenfalls unter Bildung gefärbter Verbindungen.

Eisen(III)-Reaktionen.

Pyramidon (gesättigte Lösung von Pyramidon + NH_4CNS in Wasser, 0,02%ige Lösung von $CoCl_2$ in 1%iger Salzsäure) fällt aus salzsauren oder neutralen Eisen(III)-Lösungen bei 60° einen roten Niederschlag. Unter dem Mikroskop können noch 0,1 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in 0,01 ml Lösung nachgewiesen werden (= 10^{-4} g Fe/ml). Gleichartig verhalten sich gegenüber dem Reagens: Rh, Ir, $TeO_3^{\prime\prime}$, $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Ti, Th, Tl, Zn. Größere Mengen Kobalt wirken störend.

Pyramidon (gesättigte wäßrige Lösung) färbt salzsaure bis neutrale Eisen(III)-Lösungen bei Raumtemperatur blau. Empfindlichkeit auf der Tüpfelplatte 1 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= $10^{-4{,}48}$ g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml). Störungen durch Fremdstoffe wie bei der vorhergehenden Reaktion.

[1] Helv. chim. acta **27**, 757 (1944).

5-*Sulfosalicylsäure* (5%ige wäßrige Lösung) färbt saure bis neutrale Eisen(III)-Lösungen bei Raumtemperatur violett. Auf der Tüpfelplatte können 0,1 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= $10^{-5,48}$ g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml), auf Filtrierpapier 0,6 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= $10^{-4,70}$ g Fe/ml) erfaßt werden, in der Mikroeprouvette (1 ml Lösung) beträgt die Empfindlichkeit 1 γ Fe (10^{-6} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml). Von den bei der Dipyridylreaktion angeführten Metallen stört nur Titan.

Kaliumrhodanid (gesättigte wäßrige Lösung) gibt in sauren oder neutralen Eisen(III)-Lösungen Rotfärbung. Auf der Tüpfelplatte können 0,06 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= $10^{-5,70}$ g Fe/ml), auf Filtrierpapier 0,3 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= 10^{-5} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml) nachgewiesen werden, in der Eprouvette (5 ml Lösung) beträgt die Empfindlichkeit 5 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (= 10^{-6} g Fe/ml). Die Reaktion wird beeinträchtigt durch: $Hg^{\cdot}$, Cu, Bi, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, Sb, Au, Rh, Pd, Ir, Pt, Mo, W, Nb, Ta, Co.

Acetylaceton (reine Flüssigkeit) färbt saure Eisen(III)-Lösungen rot. Empfindlichkeit auf der Tüpfelplatte 1 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ($10^{-4,48}$ g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml), auf Filtrierpapier 3 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (10^{-4} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml), in der Mikroeprouvette 1 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (10^{-6} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml). Es stören $Hg^{\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$, Ti. $Fe^{\cdot\cdot}$ gibt Gelbfärbung.

Barium-Isonitrosothioglykolat (10%ige Lösung in n Salzsäure) färbt saure Eisen(III)-Lösungen blau. Empfindlichkeit auf der Tüpfelplatte 0,3 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (10^{-5} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml), auf Filtrierpapier 0,5 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ($10^{-4,78}$ g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml), in der Eprouvette 5 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (10^{-6} g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/ml). Störend wirken: $Hg^{\cdot}$, Cu, As, Sb, Pd, Se, $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$.

Nach V. Arreguine[1] gibt Eisen(II)-salz in neutraler Lösung mit Dimethylglyoxim unter der Einwirkung von Pyridindämpfen eine charakteristische orangefarbene mikrokrystalline Fällung. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt etwa 0,1 γ $Fe^{\cdot\cdot}$.

Gewichtsanalyse: Nach V. Sten Andersen[2] kann die Fällung von Eisen(III)-hydroxyd aus einer Lösung, die Ammoniumchlorid in molarer Konzentration enthält, als vollständig angesehen werden, wenn der p_H-Wert des Filtrates größer als 4 ist. Filterfasern zur Erleichterung des Filtrierens soll man der Eisenlösung *vor* dem Fällen zugeben, um Reduktion des Eisenoxydes während des Verbrennens des Filters vorzubeugen. Das Eisenoxyd tritt in diesem Falle als feines Pulver mit großer Oberfläche auf, welches, wenn überhaupt Reduktion eingetreten ist, sofort wieder oxydiert wird. Man erhitzt zweckmäßig im elektrischen Ofen oder über dem Méker-brenner im offenen Tiegel. Aus calciumhaltigen Lösungen reißt mit Ammoniak gefälltes Eisenhydroxyd keine nennenswerten Mengen Calcium mit, wenn der P_H-Wert der Lösung nicht größer ist als 8.

A. Davidsohn[3] fand, daß Eisen(III)-hydroxyd aus einer siedenden Lösung, welche 50% Alkohol enthält, in körniger, leicht zu filtrierender und leicht auszuwaschender Form fällt.

Maßanalyse: Nach J. F. Corwin und H. V. Moyer[4] kann Eisen mit *Sulfosalicylsäurelösung* oder mit der Lösung ihres Ammoniumsalzes konduktometrisch bestimmt werden. Als Maßflüssigkeit dient entweder eine

---

[1] Rev. univ. nacl. Cordoba (Arg.) **31**, 1694 (1944); Rev. asoc. bioquim. argentina **11**, 291 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 3219, 3758 (1945).

[2] Dansk Tids.Farm. **19**, 109 (1945); durch Chem.Abstr. **39**, 5204 (1945).

[3] Analyst **69**, 374 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 674 (1945) u. Chem. Zbl. **116**, II, 861 (1945).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 302 (1946).

15%ige Sulfosalicylsäurelösung, deren Titer konduktometrisch gegen Eisendraht eingestellt wird, oder besser eine 10%ige Lösung des Ammoniumsalzes, die man erhält, indem man die Säurelösung mit Ammoniak gegen Methylrot als Indikator neutralisiert. Man macht drei Messungen vor und drei Messungen nach dem Endpunkt. Durch die Meßpunkte werden gerade Linien gezogen, deren Schnittpunkt den Titrationsendpunkt angibt. Der Endpunkt kann auch rechnerisch ermittelt werden. Die Resultate sind bei Anwendung von etwa 100 mg Eisen auf wenige Zehntel Milligramm genau. Das Verfahren wurde von den Verfassern zur Eisenbestimmung in *Eisenerzen* angewendet.

R. Kunin[1] empfiehlt zur maßanalytischen Bestimmung von dreiwertigem Eisen die Titration mit *Quecksilber(I)-nitratlösung* unter Verwendung von Ammoniumrhodanid als Indikator. Die zu untersuchende Lösung kann Chlor-Ionen enthalten, doch soll deren Konzentration nicht größer sein als 0,1 normal. Man versetzt die auf 200–250 ml verdünnte Eisenlösung mit 5 ml 40%iger Ammoniumrhodanidlösung und titriert mit 0,05 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung bis zum Verschwinden der roten Farbe. Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach der $SnCl_2$-Methode erhaltenen Werten gut überein. Das Verfahren kann zur Eisenbestimmung in *Böden* und in *Silicaten* dienen. Als Mikromethode ist es zur Bestimmung von 0,5 mg Eisen mit einem Fehler von weniger als 10 γ geeignet[2].

Nach J. A. C. van Pinxteren[3] gibt die Titration von Eisen(II)-salz mit *Cer(IV)-sulfatlösung* und Diphenylamin als Indikator zu hohe Resultate, wenn mehr als 0,2 Volumteile 25%iger Phosphorsäure zugegen sind. Zur Erzielung genauer Werte versetzt man die Lösung mit 0,1 Volumteil Ammoniumsulfatlösung. Das Verfahren ist zur Eisenbestimmung in *Gegenwart organischer Stoffe*, wie Glucose oder Glycerol, oder zur Untersuchung verschiedener *pharmazeutischer Eisenpräparate* geeignet. Die Titration kann auch mit *Kaliumjodatlösung* erfolgen, dagegen liefern die Titrationsverfahren mit Permanganat oder Dichromat in Anwesenheit organischer Stoffe zu hohe Resultate.

G. Thiry[4] fand, daß bei der Titration von $FeCl_2$ in salzsaurer Lösung mit Cer(IV)-sulfat ein kleiner Fehler durch Oxydation des Chlor-Ions entsteht. Anwesendes Jod-Ion muß durch Silbernitrat gefällt werden; die Eisentitration erfolgt dann unter Rühren in Anwesenheit des Niederschlages oder nach dessen Filtration. Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Isobuttersäure, Valerian-, Benzoesäure, Methanol, Äthanol, Glycerol, Sucrose, Lactose, Akaziengummi, Tragantgummi stören nicht. Oxysäuren, besonders Citronensäure, stören. Oxalsäure wird durch Cer(IV)-sulfat oxydiert, Bernsteinsäure nicht. Salicylsäure und die Gallussäuren stören durch Bildung der stark gefärbten Eisenverbindungen.

[1] Soil Sci. **53**, 211 (1942); durch Chem. Abstr. **36**, 4249 (1942).
[2] Kunin, R.: Soil Sci. **55**, 452 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 37 (1944).
[3] Pharm. Weekbl. **81**, 61 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7054 (1946).
[4] J. pharm. Belg. **2**, 121 (1947); durch Chem. Abstr. **41**, 6493 (1947).

Das von W. Ssyrokomski und W. W. Stepin[1] angegebene Titrationsverfahren von Eisen(II)-salz mit *Vanadat* unter Verwendung von Phenylanthranilsäure als Redoxindikator wird von Je. I. Vogelsson, N. W. Kalmykowa und S. S. Golowlewa[2] zur Eisenbestimmung in *Aluminiumlegierungen* und in *Bronze* empfohlen.

Zur Bestimmung in *Aluminiumlegierungen* löst man 0,5–1 g Späne in der Kälte in 40 ml Schwefelsäure (1:4) unter Zusatz von 3 bis 5 ml Salzsäure (D 1,19), filtriert durch eine Watteschicht und titriert nach Zusatz von 6 bis 7 Tropfen 0,2 n Phenylanthranilsäurelösung mit 0,03 n Natriumvanadatlösung bis zum leicht erkennbaren Farbenumschlag in Rotviolett. Die Eisenbestimmung in *Bronze* wird durchgeführt, indem man 0,25 g Legierung in einem Gemisch von 2 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml Salzsäure (D 1,19) und 8 ml Wasser löst und die Lösung zweimal bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln abraucht. Man nimmt unter Erwärmen mit Wasser auf, versetzt mit 1 g reinem Zink und erwärmt nach der Entfärbung noch 5–10 Min. Das abgeschiedene metallische Kupfer wird über eine Watteschicht abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von 20 ml Schwefelsäure (1:4) abgekühlt, mit 6–7 Tropfen 0,2 n Phenylanthranilsäurelösung versetzt und mit Natriumvanadatlösung titriert.

Nach I. P. Alimarin[3] ist die vanadometrische Titration auch zur *mikroanalytischen Eisen-Bestimmung* in Mineralien und Gesteinen geeignet. Für den gleichen Zweck empfehlen I. P. Alimarin und B. I. Fried[4] außerdem das Titrationsverfahren mit Cer(IV)-sulfat und Ferrophenanthrolin oder besser mit Phenylanthranilsäure als Indikator. Der maximale Fehler beträgt 0,004%.

Die *Reduktion von Eisen(III)-salz* zu Eisen(II) vor der Permanganat-Titration bewerkstelligen H. Skolnik und W. M. McNabb[5] mit einem einfach herzustellenden *Zinkreduktor*. Dieser besteht aus einem Trichter mit langem Stiel, der unten mit Glaswolle verschlossen ist und mit metallischem Zink gefüllt wird. Der Trichter wird in eine Saugflasche eingesetzt. Beim Durchsaugen der zu titrierenden sauren Eisenlösung erfolgt die Reduktion. J. L. Henry und R. W. Gelbach[6] verwenden den *Silberreduktor* von G. Walden, L. Hammett und S. Edmonds[7]. Während diese aber nach erfolgter Reduktion mit Cer(IV)-sulfatlösung titrieren, empfehlen Henry und Gelbach die weniger kostspielige Titration mit Dichromatlösung.

Man säuert 25 ml der zu untersuchenden Lösung mit Salzsäure so weit an, daß die Lösung in bezug auf freie Säure etwa molar ist. Die ungefähr 50 ml betragende Endlösung wird mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/Min. durch den Reduktor geleitet. Man wäscht den Reduktor mit 150 ml n Salzsäure, die man in kleinen Portionen aufgibt, versetzt die reduzierte Lösung mit 5 ml 85%iger Phosphorsäure und 5–6 Tropfen 0,25%iger Lösung von Diphenylaminsulfonat und titriert mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

[1] Betriebslab. (USSR) **5**, 263 (1936); vgl. diese Z. **112**, 205 (1938).
[2] Betriebslab. (USSR) **10**, 422 (1941); durch Chem. Zbl. **113**, II, 2722 (1942).
[3] Betriebslab. (USSR) **9**, 545 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1538 (1942).
[4] Betriebslab. (USSR) **9**, 1217 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1538 (1942).
[5] Metal finish **39**, 241 (1941); durch Chem. Zbl. **113**, II, 1158 (1942).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 49 (1944).
[7] J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934); vgl. diese Z. **107**, 287 (1936).

Die Resultate weichen von den Titrationsergebnissen nach WALDEN im Mittel um 0,06% ab. Chrom, Mangan, Titan stören die Eisenbestimmung nicht. Vanadin wird im Silberreduktor aus der fünfwertigen Stufe zur vierwertigen reduziert, die bei der folgenden Titration mit Dichromat nicht wieder rückoxydiert wird. Bis zu 100 mg Vanadin können vorhanden sein, ohne die Eisenwerte unter den Titrationsbedingungen zu beeinflussen. Anwesendes Molybdän wird vor der Eisenbestimmung entfernt, indem man das Eisen als $Fe(OH)_3$ fällt und filtriert. A. F. COLSON[1] gibt ein Mikroverfahren der Eisenbestimmung an, bei welchem die Eisenlösung im Silberreduktor reduziert und dann mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert wird. Für die Titration von 0,1 bis 1,0 mg Eisen dient $\alpha\,\alpha'$-Dipyridyl als Indikator, für geringere Mengen Eisen wird Ferroin als Indikator vorgezogen[2].

J. O. PERCIVAL[3] empfiehlt *Kupferpulver* als Reduktionsmittel für das dreiwertige Eisen, insbesondere bei der Eisenbestimmung in kupferreichen Materialien, z. B. in den Bädern, die zur galvanischen Vermessingung dienen. In diesen Materialien versagen die üblichen Verfahren der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid oder mit metallischem Zink.

Die Reduktion mit Kupfer ist bei Raumtemperatur in weniger als 10 Min. vollständig, wenn das Kupfer in feinverteiltem Zustande angewendet wird. PERCIVAL benutzt elektrolytisch gefälltes Kupfer, mit einer Teilchengröße von 10 bis 35 μ. Das Kupfer soll durch ein 325 Maschensieb durchgehen. Kompaktes Kupfer wirkt auf Eisen(II)-salzlösung bei Raumtemperatur sehr langsam und unvollständig ein.

Zur Untersuchung der galvanischen Bäder versetzt man 4 ml Probelösung mit 50 ml Wasser und 15 ml 20%iger Schwefelsäure und titriert zwecks Bestimmung des Eisen(II)-Gehaltes unmittelbar mit 0,1 n Permanganatlösung. Hierauf gibt man einen kleinen Überschuß an Kupferpulver (0,1 bis 0,2 g) zu, schüttelt 2 Min. lang kräftig, filtriert und titriert das Filtrat mit Permanganat. Die Differenz der beiden Permanganatverbrauche entspricht der Menge des dreiwertigen Eisens.

Die Ergebnisse von Parallelversuchen weichen nach Angaben des Verf. um höchstens $\pm$ 0,5% vom Mittel ab, meist liegt die Abweichung innerhalb $\pm$ 0,3%. Mit den nach Standardmethoden ermittelten Eisengehalten stimmen die Werte sehr gut überein. Selbst große Mengen Cu, Mn, Zn, Ni und Cr beeinträchtigen die Eisenbestimmung nicht.

R. S. YOUNG[4] empfiehlt das Reduktionsverfahren mit Kupferpulver in Verbindung mit der Titration mit 0,1n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und Diphenylamin oder Diphenylaminsulfonat als Indikator. Nach L. SILVERMANN[5] ist das Verfahren von PERCIVAL zur Eisenbestimmung in *titanhaltigen Aluminiumlegierungen* geeignet. L. SILVERMAN, A. YUNKER und A. GEARING[6] verwenden es zur Eisenbestimmung in *Aluminiumlegierungen mit hohem Siliciumgehalt.*

---

[1] Analyst **70**, 255 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4298 (1945).

[2] Auf ähnliche Mikroverfahren wurde bereits in dieser Z. **107**, 287 (1936) und **111**, 427 (1937/38) hingewiesen.

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 71 (1941).

[4] Chemist Analyst **32**, 79 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 37 (1944).

[5] Chemist Analyst **33**, 8 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 1974 (1944).

[6] Chemist Analyst **34**, 57 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 5199 (1945).

Man löst 2 g Legierung in 25 ml 15%iger Natronlauge, kühlt, verdünnt mit Wasser auf 75 ml, neutralisiert mit Schwefelsäure gegen Kongorotpapier, fügt 20 ml Schwefelsäure (1:1) im Überschuß zu und hierauf konzentrierte Permanganatlösung, bis die rosa Farbe wenigstens 10 Sek. bestehen bleibt. Dann gibt man ungefähr 0,4 g Kupferpulver zu, schüttelt 2 Min. lang, filtriert nach Zugabe von Filterschleim, versetzt das Filtrat mit 5 ml syrupöser Phosphorsäure und titriert langsam mit Permanganat.

N. V. Chernov und A. A. Prokhorova[1] erhielten abweichend von den vorgenannten Autoren nach dem Verfahren von Percival stets zu niedrige Eisenwerte. Die Fehler betragen in einigen Fällen bis zu —6%.

Nach A. C. Simon, P. S. Miller, J. G. Edwards und F. B. Clardy[2] kann man $Fe^{'''}$ mit *Nickelmetall* in *schwach saurer* Lösung bei *Raumtemperatur* quantitativ zu $Fe^{''}$ reduzieren, während gleichzeitig anwesendes Zinn-(IV)-salz unter diesen Umständen durch Nickelmetall nur wenig angegriffen wird. Dagegen wird vierwertiges Zinn durch Nickelmetall in *stark saurer* Lösung *in der Hitze* quantitativ zu $Sn^{''}$ reduziert. Dieses verschiedenartige Verhalten kann zur Bestimmung von *Eisen und Zinn nebeneinander* in Legierungen, z. B. in *Bronzen* benutzt werden. Zur Trennung von störenden Bestandteilen scheidet man zunächst mit Ammoniak Eisen und Zinn gemeinsam als Hydroxyde ab, wobei $Al(OH)_3$ als Kollektor für das Zinnhydrat dient.

Arbeitsvorschrift: Die Einwaage, die nicht mehr als 0,10 g Sn und nicht mehr als 0,05 g Fe enthalten soll, wird in einem 300 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben in Salpetersäure (1:1) gelöst. Man kocht bis zur vollständigen Austreibung der Stickoxyde, verdünnt mit Wasser auf ungefähr 100 ml, fügt 3–5 ml 10%iger Aluminiumnitratlösung zu, neutralisiert vorsichtig mit Ammoniak, setzt noch 10 ml Ammoniaklösung im Überschuß zu, kocht bis zur Koagulation des Hydroxydniederschlages, filtriert und wäscht den Niederschlag 4–5mal mit 2%igem Ammoniak. Der Niederschlag wird hierauf samt dem Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht und hier mit 10 ml Perchlorsäure (D 1,67) und 5 ml konz. Salpetersäure bis zur Zerstörung des Filterpapieres erhitzt. Um Explosionen zu vermeiden, soll die Salpetersäure tropfenweise zugegeben werden, wenn die Lösung dunkel oder schwarz gefärbt ist. Man verdünnt auf 100 ml, fällt nochmals mit Ammoniak, filtriert, wäscht und behandelt Niederschlag samt Filter wie vor mit dem Säuregemisch von Perchlorsäure und Salpetersäure, dem man aber außerdem noch 10 ml konz. Schwefelsäure zufügt. Nach dem Zerstören der organischen Substanz dampft man über freier Flamme bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ab.

Zur Eisenbestimmung nimmt man den Abdampfrückstand vorsichtig mit 150 ml Wasser auf und kocht nach Zusatz von 15 ml konz. Salzsäure, bis die Lösung klar geworden ist. Man versetzt die Flüssigkeit hierauf mit fester Kohlensäure, kühlt im Eisbad unter 20° C ab, fügt ungefähr 30 g Nickelschrot (weniger als 6 mm ∅) zu, wartet bis die letzten Anteile von CO_2 verschwunden sind, verschließt dann die Flasche mit Gummistopfen und schüttelt 15 Min. lang kräftig auf einer mechanischen Schüttelvorrichtung. Nach nochmaliger Kühlung gießt man die Flüssigkeit von dem Nickelschrot ab, wäscht dieses zweimal mit kleinen Anteilen kalten Wassers und stellt es für die Zinnbestimmung beiseite. Die reduzierte Eisenlösung wird

[1] Legkaya Prom. **3**, Nr. 5, 21 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 4213 (1944).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 496 (1946).

mit 10 ml gesättigter $HgCl_2$-Lösung, 3 Tropfen Diphenylaminsulfonatlösung als Indikator und 20 ml Phosphorschwefelsäuremischung [100 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Phosphorsäure (D 1,69), mit Wasser auf 1 Liter verdünnt] versetzt und mit einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert, von welcher 1 ml 0,001 g Fe entspricht. Die Lösung enthält 0,8781 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter. In hoch zinnhaltigen Legierungen sind von dem gefundenen Eisenwert 0,02% abzuziehen.

Die Zinnbestimmung wird im wesentlichen nach dem Verfahren von T. B. McDow, K. D. Furbee und F. B. Clardy[1] auf jodometrischem Wege durchgeführt. Man bringt die Zinnlösung in eine 500 ml fassende Extraktionsflasche, fügt das Nickelschrot und 60 ml Salzsäure zu, verschließt die Flasche mit einem einbohrigen Stöpsel, durch dessen Bohrung ein passend gebogenes Glasrohr führt, das mit seinem anderen Ende in einen Becher mit Wasser gesteckt wird. Man bringt die Lösung in der Flasche rasch zum Kochen und läßt die Reaktion bei langsamem Heizen eine halbe Stunde vor sich gehen. Nachdem man das Ende des aus dem Reaktionsgefäß führenden Glasrohres in einen Becher mit 10%iger Natriumbicarbonatlösung übertragen hat, kühlt man den Inhalt des Gefäßes im Eisbad auf weniger als 20°, entfernt den Stöpsel, gibt rasch einige Stückchen Trockeneis in die Lösung und titriert in CO_2-Atmosphäre mit Jodlösung und Stärke als Indikator. Der Wirkungswert der Jodlösung wird gegen reines Zinn unter den beschriebenen Bedingungen eingestellt.

Das Verfahren wurde an einfacher Bronze, Manganbronze, Phosphorbronze, Messing usw. überprüft. Die Resultate weichen bei einem Eisengehalt von bis zu 1% um höchstens $\pm$ 0,02% vom Sollwert ab.

Colorimetrie. Nach P. von Stein[2] kann man Eisen auf Grund der Reaktion mit *Dimethylglyoxim* bestimmen, indem man die 1 bis 4 mg Fe enthaltende, schwach saure Lösung mit 1 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 5 ml Dimethylglyoximlösung versetzt, zum Sieden erhitzt, 10 ml konz. Ammoniakflüssigkeit zugibt, 30 Sekunden kocht, filtriert und das Filtrat photometriert.

Die Reaktion mit *o-Phenanthrolin* wurde von M. St. Pepi[3] in bezug auf ihre Eignung zur photometrischen Eisenbestimmung *in Aluminiumlegierungen* untersucht. Der Komplex $[Fe^{II}(C_{12}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$ ist orange gefärbt. Die zu untersuchende Lösung soll nicht zu sauer sein, weil die Farbe nicht entsteht, wenn $p_H < 2$ ist, anderseits erfolgt die Reduktion des Eisen(III)-salzes mit $NH_2OH \cdot HCl$ sehr langsam, wenn p_H wesentlich größer ist als 3. Das Beersche Gesetz gilt, die Kurve der Lichtdurchlässigkeit ist bei $m\mu = 490$ eine Gerade[4]. Von den in Aluminiumlegierungen vorkommenden Stoffen beeinträchtigen Si, Cu und Bi die Eisenbestimmung. Diese Stoffe bleiben aber beim Behandeln der Legierung mit Salzsäure ungelöst und können durch Filtration beseitigt werden. Zink gibt mit o-Phenanthrolin einen Niederschlag, die Störung kann durch Anwendung eines Überschusses an o-Phenanthrolin beseitigt werden, wenn nicht mehr als 1 mg Zink in 100 ml Lösung vorhanden ist.

---

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 555 (1944).

[2] Chemist-Analyst **34**, 15 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 2263 (1945).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 111 (1946).

[4] Vgl. dazu auch B. Bencze, diese Z. **128**, 179 (1948), sowie W. B. Fortune und M. G. Mellon, Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 60 (1938); vgl. diese Z. **123**, 415 (1942).

Arbeitsvorschrift: 0,5 g Probe werden in 30 ml Salzsäure (1:1), wenn nötig, unter Erwärmen gelöst. Man filtriert in einen 500 ml-Kolben, wäscht den Niederschlag 5mal mit heißem Wasser und füllt das Filtrat im Kolben mit Wasser zur Marke auf. Wenn weniger als 0,5% Fe zugegen sind, werden 10 ml, bei größeren Eisenmengen 5 ml Flüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert. Man fügt 1 ml 10%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zu, mischt, verdünnt mit etwa 70 ml Wasser, gibt nach dem Durchmischen 10 ml 0,25%ige wäßrige o-Phenanthrolinlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt gut durch, läßt wenigstens 15 Min. stehen und photometriert bei 490 mμ gegen Wasser. Zur Aufnahme der Eichkurve dient eine auf 1 Liter verdünnte Lösung von 1 g reinem Eisen in 50 ml konz. Salzsäure.

Das Verfahren gibt auf $\pm$ 0,05% übereinstimmende Werte.

W. Goodman[1] verwendet das *o-Phenanthrolinverfahren* zur Eisenbestimmung *in Messing und Bronze*, besonders *in Siliciumbronze*. Die Probe wird nach Ravner[2] in Flußsäure-Salpetersäure gelöst, die Bestimmung des Eisens erfolgt nach dem Entfernen des Kupfers und Bleis mittels Elektrolyse. Um Störungen durch Fluor-Ion zu vermeiden, muß der p_H-Wert der Probe auf etwa 4,1 eingestellt werden. Von den Elementen, die gewöhnlich in Messing vorkommen, stört Zink am meisten. Die Störungen werden aber durch einen Überschuß an o-Phenanthrolin beseitigt (vgl. oben). Aluminium und Mangan können in 250facher Menge zugegen sein, ohne die Eisenbestimmung zu beeinflussen. Die durch Nickel bewirkte Störung kann bei Nickelgehalten unter 1% vernachlässigt werden. Zinn stört nicht.

Arbeitsvorschrift: 1,0000 g Probe wird in einem mit Platindeckel bedeckten Vycor-Becher (eisenfrei) unter Zugabe von 15 ml destilliertem Wasser, 0,5–1,0 ml Flußsäure (48%ig) und 10 ml Salpetersäure (D 1,42) gelöst. Nachdem man die Stickoxyde durch Kochen vertrieben hat, verdünnt man mit Wasser auf 135 ml, setzt einen Tropfen 0,1 n Salzsäure zu und elektrolysiert mit 2 Amp. zur Abscheidung von Kupfer und Blei. Die von den beiden Metallen befreite Lösung wird in einem Meßkolben auf 150 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung wird in einem Colorimeterrohr mit 18 ml der wie folgt hergestellten Hydroxylaminsalzlösung versetzt: Man verdünnt eine Lösung von 4 g $NH_2OH \cdot HCl$, 50 g Ammoniumacetat und 35 ml konz. Salzsäure mit Wasser zu 1 Liter und stellt durch Zufügen von Salzsäure oder Ammoniumacetat auf p_H 4,3.

Hierauf fügt man 6 ml 0,15%ige Lösung von o-Phenanthrolin zu, verstöpselt, schüttelt gut durch und photometriert mit dunkelblauem Filter. Der Autor verwendet das Fisher-Electrophotometer mit Filter Nr. 425. Das Colorimeter wird vorher auf 100% Durchlässigkeit mit destilliertem Wasser gestellt, das man in gleicher Weise behandelt hat wie die Probe. Die Eichkurve ist geradlinig. Man gewinnt sie durch Untersuchung von Eisenstandardlösungen unter den beschriebenen Bedingungen.

Das Verfahren liefert nach den vom Verfasser mitgeteilten Beleganalysen ausgezeichnete Resultate.

I. A. Brabson, O. A. Schaeffer, A. Trochan und L. Deal[3] benutzen das *o-Phenanthrolinverfahren* zur Eisenbestimmung *in rotem Phosphor*.

[1] Analytic. Chem. **19**, 141 (1947).
[2] Vgl. diese Z. **128**, 341 (1948).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 554 (1946).

Die Probe wird in Brom-Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei Eisengehalten von 0 bis 50 Teilen je Million wird eine Genauigkeit von 2 Teilen je Million erreicht.

Nach J. P. Alimarin[1] eignet sich die photocolorimetrische Messung unter Verwendung von α, α′-*Dipyridyl* zur *mikroanalytischen Eisenbestimmung* in Mineralien und Gesteinen.

W. A. Kasarinowa-Oknina[2] verwenden das Verfahren mit α, α′-Dipyridyl zur Bestimmung *des zweiwertigen Eisens in natürlichen Phosphaten.* Das Verfahren wird durch anwesende Fluor- und Phosphat-Ionen sowie durch etwa vorhandene organische Substanz nicht gestört. Der p_H-Wert der Lösung muß in den Grenzen p_H 3 bis 8 liegen. Zur Einhaltung dieses Bereiches wird Thymolblau als Indikator vorgeschlagen, dessen Eigenfarbe nicht stört.

M. L. Moss und M. G. Mellon[3] untersuchten α, α′-*Dipyridyl und* α,α′,α″-*Tripyridyl* in bezug auf ihre Eignung zur colorimetrischen Eisenbestimmung[4]. Die Absorptionsmaxima der roten Komplexlösungen liegen für Dipyridyl bei etwa 522 mμ, für Tripyridyl bei 552 mμ und für das zum Vergleich herangezogene o-Phenanthrolin bei 510 mμ. Ein Überschuß der Reagenzien ist ohne Einfluß auf die Farbe. Weder der Farbton noch die Farbintensität werden durch Änderung des p_H-Wertes der Lösung zwischen 3 und 9 (bei Tripyridyl zwischen 3 und 10) beeinflußt. Das Beersche Gesetz gilt für alle drei Reaktionen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Man arbeitet bei visuellem Farbenvergleich im Nessler-Zylinder am besten in Konzentrationen zwischen 0,05 und 2 Teilen Eisen je Million Teile Lösung. Mit Tripyridyl ergibt sich noch eine schwache Rotfärbung in Lösungen, die 0,001 Teile Eisen je Million Teile Lösung enthalten.

Die Färbungen sind sehr beständig. In Glasstöpselflaschen aus Pyrexglas blieben die Eisen-Dipyridyllösungen durch 1 Jahr, die Eisen-Tripyridyllösungen mindestens drei Monate lang unverändert.

Zur Reduktion des Eisens eignen sich Hydroxylaminchlorhydrat, Titan(III)-chlorid, Hydrochinon, Natriumhypodisulfit und Ascorbinsäure. Hydrazin und schweflige Säure sind nicht zu empfehlen. Die Eisenbestimmung mit Dipyridyl wird durch Cd, Ni, Be und durch größere Mengen Ag, Cu, Hg und Zn beeinträchtigt. Störend wirken auch Sb, Bi und Sn, die Fällungen verursachen. Bei Tripyridyl liegen die Verhältnisse ähnlich. Der störende Einfluß gewisser Anionen kann durch Zugabe von Phosphorsäure beseitigt werden. In Anwesenheit von Fluor-Ion braucht die Farbentwicklung 45 Minuten, in Gegenwart von Phosphorsäure muß man unter Umständen 7 bis 8 Stunden bis zur vollen Entwicklung der Farbe warten.

Das Ergebnis der Versuche ist, daß sich α,α′-Dipyridyl, α,α′,α″-Tripyridyl und o-Phenanthrolin ungefähr gleich gut zur Eisenbestimmung eignen; Tripyridyl übertrifft die beiden anderen dadurch etwas, daß es ein schär-

---

[1] Betriebslab. (USSR) **9**, 545 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1538 (1942).
[2] Betriebslab. (USSR) **7**, 1206 (1938); durch Chem. Zbl. **110**, 3229 (1939).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 862 (1942).
[4] Vgl. dazu auch B. Bencze, diese Z. **128**, 179 (1948).

feres Absorptionsband gibt und daß sein Absorptionsmaximum in dem Spektralbereich liegt, der sich zur visuellen Beobachtung am besten eignet.

Arbeitsweise: Man löst die Probe in geeigneter Weise und entfernt die störenden Ionen nach bekannten Verfahren. Bei Bestimmung mit Dipyridyl können die Störungen, die bis zu 50 mg Benzoat, Formiat, Nitrit, Phosphat, Oxalat, Pyrophosphat oder Silicat hervorrufen, auch durch Zugabe eines Gemisches von 2 ml 10%iger Schwefelsäure, 2 ml 20%iger Phosphorsäure und 10 ml 20%iger Ammoniumacetatlösung beseitigt werden. Die Bildung des Farbmaximums braucht in diesem Falle etwa 8 Std[1].

Die wie angegeben vorbehandelte Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 2 ml 10%iger Lösung von $NH_2OH \cdot HCl$ versetzt. Dann stellt man mit Ammoniumacetat, 6 n Salzsäure oder 6 n Ammoniak auf p_H 3–9, fügt 10 ml 0,1%ige wäßrige Dipyridyl-Lösung oder 5 ml 0,1%ige Tripyridyl-Lösung in 0,2 n Salzsäure zu, verdünnt mit Wasser zur Marke, mischt gut durch und mißt die Farbe nach irgendeiner bekannten Methode. Bei Anwendung eines Photometers benutzt man für das Dipyridylverfahren ein Grünfilter mit dem Durchlässigkeitsmaximum zwischen 480 und 540 m μ, für Tripyridyl ein Filter mit dem Maximum in der Nähe von 550 mμ.

C. P. Sideris, H. X. Young und H. H. Q. Chun[2] empfehlen folgende Arbeitsweise für die Eisenbestimmung mit *Nitroso-R-Salz*:

Man versetzt 10 ml Probelösung in einer 50 ml fassenden Proberöhre aus Pyrexglas mit 0,5 ml 10%iger Lösung von $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ und einem Tropfen 0,05%iger Methanilgelblösung und neutralisiert durch tropfenweisen Zusatz von 14%iger Ammoniaklösung bis zum Auftreten einer rotgelben Farbe (tritt reingelbe Farbe auf, so gibt man einen Tropfen 6 n Salzsäure zu). Dann fügt man 1 ml 0,5%iger Nitroso-R-Salzlösung und 2 ml 4 n Natriumacetatlösung zu, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und photometriert nach 2–24 Std. in einem photoelektrischen Colorimeter unter Anwendung eines Filters mit den Durchlässigkeitsgrenzen 640 und 700 mμ. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Colorimeterablesung für Lösungen, die bis zu 10 γ Fe/ml enthalten.

H. Pinsl[3] arbeitete ein Verfahren zur Eisenbestimmung *in Eisenerzen und Schlacken* aus, das auf der Messung der mit *Salzsäure erhaltenen Gelbfärbung* der Lösung beruht. Die Farbintensität hängt sehr von der Salzsäurekonzentration ab und erreicht den Höchstwert bei einer Säuremenge von 66 bis 70 ml konz. Salzsäure je 100 ml Flüssigkeit. Mit kleinerer oder größerer Menge Salzsäure nimmt die Farbstärke rasch ab. Man mißt daher am besten im Bereich der maximalen Farbstärke. In diesem Bereich hat auch eine Temperaturänderung in den Grenzen $20 \pm 2°$ nur einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Farbstärke.

Von Fremdmetallen stören Kupfer, Nickel und Kobalt die Eisenbestimmung am meisten, doch sind Kupfergehalte unter 0,2%, Nickelgehalte unter 10% und Kobaltgehalte unter etwa 15% zu vernachlässigen. In Anwesenheit größerer Mengen der störenden Metalle genügt im allgemeinen 1 bis 2-malige Ammoniaktrennung, um die Eisenbestimmung ohne Störung durchführen zu können. Chrom(III)-salze stören erst bei einem Gehalt von etwa

[1] Vgl. Schulek, E. und I. Floderer, diese Z. **117**, 176 (1939).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 276 (1944); vgl. auch Sideris, C. P., Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 756 (1942).

[3] Beih. Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. **48**, 64 (1944).

40% Cr im Erz, Chromate werden vor der Eisenbestimmung durch einige Körnchen Zinn(II)-chlorid zu Chrom(III)-salz reduziert. Mangansalze haben auch bei hohen Gehalten keinen störenden Einfluß. Die geringen, in Eisenerzen vorkommenden Mengen Vanadin beeinträchtigen die Eisenbestimmung nicht. Fluor-Ionen dürfen in einer 0,5 g NaF entsprechenden Menge zugegen sein, ohne die Resultate zu beeinflussen.

Arbeitsvorschrift: Je nach dem Eisengehalt löst man 0,5 bis 2,5 g Probe in einem 500 ml-Meßkolben in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure, Kaliumchlorat oder Wasserstoffperoxyd, vertreibt Chlor oder Stickoxyde durch Kochen, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf und filtriert. 5 ml des Filtrates werden in einen 100 ml-Meßkolben übertragen und mit Salzsäure von der Dichte 1,138 zur Marke aufgefüllt. Diese Salzsäure wird durch Mischen von 7158 ml Salzsäure (D 1,19) mit 2842 ml Wasser hergestellt. Man photometriert die Lösung hierauf bei $20 \pm 2°$ mit Filter Hg 436 im Licht der Quecksilberdampflampe gegen Wasser. Ist die Salzsäure durch Verunreinigung spurenweise gefärbt, so schaltet man den Fehler durch Messung des Wassers gegen die Säure aus. Zur Feststellung der Eichkurve benutzt man eine Lösung von 0,5 g Fe_2O_3 nach Brandt in Salzsäure, die man mit einigen Körnchen Kaliumchlorat oxydiert, vom entwickelten Chlor durch Kochen befreit und mit Wasser auf 500 ml auffüllt.

Die Analysenergebnisse liegen bei Gehalten zwischen 25 und 75% Fe innerhalb der zulässigen Abweichungen von $\pm$ 0,7%. Auch bei kleineren Eisengehalten werden die zugelassenen Fehlergrenzen nicht überschritten.

Der Eisen(III)-Komplex mit *Sulfosalicylsäure* besitzt nach M. Kennard und C. R. Johnson[1] Minima der Lichtdurchlässigkeit bei 500, 460 bzw. 429 mμ, je nachdem man bei p_H 1,5, 5,0 oder 8,2 arbeitet. Die Messungen bei p_H 8,2 sind die empfindlichsten, bei p_H 1,5 kann man im weitesten Bereich der Eisenmenge arbeiten (0,1 bis 2,0 mg $Fe^{\cdots}$ je 100 ml). Sulfat muß abwesend sein. Zur Beseitigung der bei p_H 5 durch Phosphat bedingten Störungen sind Korrekturen anzubringen.

Bei dem von K. Dietrich und K. Schmitt[2] angegebenen Verfahren der Eisenbestimmung in *Aluminiumlegierungen* mit *Sulfosalicylsäure* arbeitet man nach B. Guastalla und M. Testori[3] zweckmäßig im p_H-Bereich 3,6 bis 4,6. Salpetersäure, ferner Cu, Ni, Cr, Ti, Mn, Mg, Zn und Si sind in den Mengen, wie sie in Leichtmetallegierungen vorkommen, ohne Einfluß auf die Eisenbestimmung.

Je. I. Nikitina[4] führt die Eisenbestimmung in Leichtmetallen in ammoniakalischer Lösung durch, weil die Farbe in alkalischer Lösung von der Ammoniak-Konzentration unabhängig ist.

V. I. Kuznetsov[5] gibt folgende Arbeitsvorschrift für *die Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure:*

Man versetzt die schwach saure Eisen(III)-Lösung, die nicht mehr als 0,1 mg $Fe^{\cdots}$ enthalten soll, mit 1 ml 10%iger, urotropinhaltiger Sulfosalicylsäurelösung,

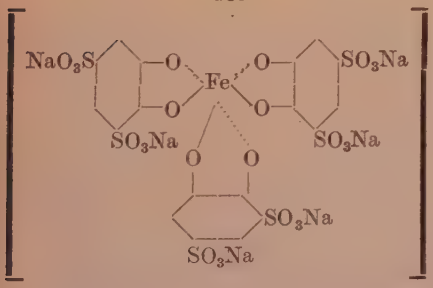
[1] Proc. Trans. Texas Acad. Sci. **27**, 45 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 3753 (1945).
[2] Diese Z. **111**, 176 (1938); vgl. auch K. Dietrich und Ch. Dietrich, Beih. Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. **48**, 101 (1944).
[3] Alluminio **15**, 4 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 2656 (1947).
[4] Betriebslab. (USSR) **9**, 629 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1538 (1942).
[5] Betriebslab. (USSR) **12**, 278 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7053 (1946).

außerdem mit je einem weiteren Milliliter dieser Lösung für je 5 mg vorhandenes Aluminium. Dann läßt man einen kleinen Überschuß an Pufferlösung (1 Vol. 6 n Salzsäure + 3,75 bis 3,80 Vol. 50%iger Natriumacetatlösung) über die Menge hinaus zufließen, die noch eine sichtbare Farbänderung bewirkt. Hierauf wird auf 5 bis 10 ml verdünnt und die Farbe der Lösung mit der Farbe von gleichartig behandelten Standardlösungen verglichen. Wenn die Probe bei gleichem p_H-Wert eine mehr rötliche Farbe besitzt als die Vergleichslösung, so ist zu wenig Reagens vorhanden. Man gleicht den Farbton durch Zugabe weiterer Reagenslösung aus. Ist die Lösung durch anwesendes Kupfer grün gefärbt, so setzt man Natriumthiosulfatlösung zu. Die Eisenbestimmung kann auf diese Art selbst in Anwesenheit großer Mengen Mn, Al, Cu oder U und in Anwesenheit kleiner Mengen Phosphat und Fluorid durchgeführt werden.

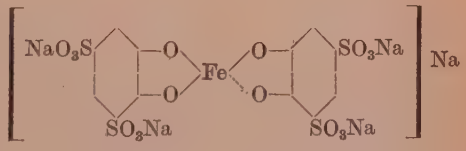
Führt man in das Reagens „bathochrome" Gruppen ein, so entstehen Eisenkomplexe mit stärker gelber Farbnuance. Zum Beispiel gibt 3-Amino-4-hydroxy-5-carboxyphenyl-1-sulfosäure in ammoniakalischer Lösung einen braunen Eisenkomplex. Diese Farbe eignet sich gut für die visuelle Colorimetrie.

J. H. Yoe und A. Letcher Jones[1] empfehlen *1,2-Dioxyphenyl-3,5-disulfosaures Natrium* (Tiferron) als empfindliches, vielfach anwendbares Reagens für die colorimetrische Eisenbestimmung. Das Reagens kann in saurer oder alkalischer Lösung angewendet werden. In alkalischer Lösung (p_H 9 bis 10) kann noch 1 Teil Fe in 200,000.000 Teilen Lösung nachgewiesen werden, wenn man in Nessler-Zylindern von 50 ml Inhalt beobachtet. In saurer Lösung (p_H 3,5 bis 4,5) beträgt die Verdünnungsgrenze 1 Teil Fe in 30,000.000 Teilen Lösung. Den gefärbten Komplexen (rot in alkalischer, blau in saurer Lösung) kommen wahrscheinlich die folgenden Konstitutionsformeln zu:

rot



blau



Die gefärbten Komplexe gehorchen dem Beerschen Gesetz bei den Wellenlängen der maximalen Absorption. Das Reagens ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung ist farblos und monatelang beständig. Auch die Eisen-Komplexe sind sehr beständig. Von 78 untersuchten Ionen geben nur 7 Farbenreaktionen mit dem Reagens, und zwar außer Eisen MoO_4'' (gelb), OsO_5'' (gelb), $Cu^{\cdot\cdot}$ (grüngelb in alkalischer Lösung), $UO_2^{\cdot\cdot}$ (gelb), $VO^{\cdot}$ (purpurfarben, in 15 Minuten farblos), $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (intensiv gelb). $Ag^{\cdot}$ und $AuCl_4'$ werden zu Metall reduziert. Man scheidet Kupfer und Molybdän vor der

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 111 (1944).

Eisenbestimmung mit H_2S ab. Die durch Titan bewirkten Störungen können durch Blindproben mit bekanntem Titangehalt berücksichtigt werden.

Arbeitsvorschrift: Die zu untersuchende, von den störenden Elementen befreite Probe soll 1 mg Fe oder weniger enthalten. Man verdünnt die Lösung auf 1 Liter, bringt 5 ml davon in einen NESSLER-Zylinder, fügt 1 ml 0,0075 mol Reagenslösung zu (Mol.-Gew. 358,2) und füllt mit Dinatriumphosphatpuffer (p_H 9,5) oder Natriumacetat-Salzsäurepuffer (p_H 4,0) zur Marke auf. Nach dem Durchmischen wird die Farbe mit der Farbe von Standardlösungen verglichen, die mit der gleichen Pufferlösung versetzt worden sind. Starke Oxydationsmittel, z. B. Perchlorsäure, verursachen eine dunklere Farbe. Man entfernt die oxydierenden Säuren vor der Eisenbestimmung durch Abdampfen. [Zusammensetzung der Pufferlösungen. Phosphatpuffer: Man versetzt 71,6 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ mit 4 ml n Natronlauge und verdünnt nach dem Lösen des Salzes mit Wasser auf 1 Liter ($p_H \doteq 9{,}5$). Acetatpuffer: 136 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\ H_2O$ + 66,6 ml 12 n Salzsäure werden mit Wasser nach dem Lösen des Salzes auf 2 Liter verdünnt ($p_H \doteq 4{,}0$)].

Das Verfahren wurde an zahlreichen Proben geprüft. Nach den mitgeteilten Beleganalysen stimmen die Ergebnisse ausgezeichnet mit den nach Standardmethoden erhaltenen Werten überein.

R. H. GREENBURG[1] empfiehlt das Verfahren von YOE und JONES zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens *in Gegenwart großer Mengen Kupfer und Nickel*, z. B. in Flüssigkeiten, die bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer anfallen.

Man muß der Probe genügend Reagens zusetzen, um sowohl Eisen als auch Kupfer und Nickel zu binden, und zwar sind für je 1 Teil Fe, Cu oder Ni 40, 12 bzw. 1,25 Teile festes Tiferron erforderlich. Ein Reagensüberschuß schadet in nickelfreien Lösungen überhaupt nicht, in nickelhaltigen Lösungen ist der Einfluß unbedeutend. Man wird einen großen Reagensüberschuß schon wegen der hohen Kosten vermeiden.

Das Absorptionsmaximum der Eisen-Komplexlösung liegt bei ungefähr 490 mμ, die Absorptionsminima für die Kupfer- und Nickelkomplexe befinden sich in der Nähe von 550 mμ. Das BEERsche Gesetz gilt für die Eisen- und Nickellösungen, während bei Kupfer beträchtliche Abweichungen in kleinen Konzentrationen auftreten. Die Lichtabsorption durch den Nickelkomplex ist verhältnismäßig klein und kann bei niederen Konzentrationen vernachlässigt werden. Bei höheren Konzentrationen müssen Korrekturen angebracht werden. Kupfer täuscht durch seine Eigenabsorption einen zu hohen Eisengehalt vor. Man muß also von der Gesamtabsorption der Lösung den auf Kupfer entfallenden Anteil abziehen. Dies geschieht mit Hilfe der Kurve, welche die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von dem Kupfer-, Eisen- und Nickelgehalt angibt. Es werden zweckmäßig Tabellen für die Korrektion angelegt. Arsen und Antimon beeinträchtigen die Eisenbestimmung auch in großer Konzentration nicht.

Als Puffergemisch verwendet GREENBURG eine Lösung von 20 g $NaHCO_3$ und 10 g Na_2CO_3 im Liter. Man bringt die zu untersuchende Probe in einen 50 ml-Meßkolben, setzt die berechnete Menge 2,5 %iger Tiferronlösung zu, mischt gut durch, füllt mit der Pufferlösung zur Marke auf und mißt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung bei 500 mμ gegen Wasser.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 18, 255 (1946).

Das Verfahren liefert sehr genaue Resultate bis zu Konzentrationen von etwa 0,05 mg Eisen je 50 ml Flüssigkeit. Unter dieser Grenze sind die Fehler größer, die Genauigkeit ist aber auch hier für viele Zwecke hinreichend.

Nach L. URBANYI[1] eignet sich die Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und *7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure* in schwach saurer Lösung zur Bestimmung kleiner Eisenmengen (weniger als 0,6 mg-% Fe).

H. VAN DAM[2] verglich die Verfahren mit *Rhodanid* und *Thioglykolsäure* in bezug auf ihre Eignung zur Eisenbestimmung. Thioglykolsäure gibt beständigere Färbungen, aber auch die mit Rhodanid gewonnenen Resultate sind einwandfrei, wenn man die Extinktion nach einer bestimmten, genau einzuhaltenden Zeit nach Mischung der Komponenten mißt. Das Rhodanidverfahren eignet sich zur Bestimmung von Eisenspuren in Aluminiumoxyd.

E. A. BROWN[3] gibt eine Arbeitsweise an, welche gestattet, 0,07 bis 0,5 mg Eisen in Anwesenheit von bis 90 mg Kobalt nach dem Rhodanidverfahren auf etwa 3% genau zu bestimmen. Die Absorptionsbande der Rhodanidverbindungen von Eisen und Kobalt überschneiden sich, so daß man nicht mit einem einzigen Farbfilter auskommt. Es wird ein *Zweifilterverfahren* angewendet, dessen Grundlagen genau auseinandergesetzt werden.

Ein *Zweikomponentenverfahren* zur Mikrobestimmung von Eisen und Kobalt in Mineralien wird von N. TANAKA[4] empfohlen. Die Farbkomplexe von Eisen und Kobalt werden in Acetonlösung mit Hilfe des PULFRICH-Photometers bei 619 mμ und bei 494 mμ photometriert.

Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen. I. P. RIOTT[5] stellte zur Bestimmung des metallischen Eisens in Magnetit, gemischten Oxyden und in Schwammeisen vergleichende Versuche über die Eignung der Kaliumkupferchloridmethode ($KCuCl_3$), der Quecksilber(II)-chloridmethode und dem Kupfersulfatverfahren an. Er fand, daß die Kaliumkupferchloridmethode anwendbar ist, wenn die zu untersuchende Probe höchstens 0,1000 g metallisches Eisen enthält.

Nach E. STENGEL[6] liefern alle bekannten Bestimmungsverfahren für metallisches Eisen *in Gegenwart basischer Schlacken* viel zu niedrige Resultate. Die Fehler werden beseitigt, wenn man an Stelle von wäßrigen Lösungsmitteln organische Lösungsmittel, am besten Äthylalkohol verwendet. Schwefeleisen wird von alkoholischer Quecksilber(II)-chloridlösung weniger angegriffen als von der wäßrigen Lösung. Phosphoreisen wird kaum zersetzt. Die schädliche Wirkung eines besonders hohen Gehaltes der Schlacken an „freiem Kalk", der eine Oxydation des Eisens bewirkt, kann man durch möglichst weitgehende Fernhaltung von Luftsauerstoff und durch Zusatz von in Alkohol praktisch unlöslichem Hydrazinsulfat unterdrücken.

[1] Mezögazdasagi Kutatasok **15**, 265 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, II, 1391 (1943).
[2] Ing. Chimiste (Bruxelles) **26**, 131 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, I, 2323 (1943).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 228 (1945).
[4] J. Chem. Soc. Japan **64**, 438 (1943); durch Chem. Abstr. **41**, 3394 (1947).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 546 (1941).
[6] Arch. Eisenhüttenw. **16**, 381 (1942/43); vgl. auch Techn. Mitt. KRUPP, Forschungsber. **6**, 137 (1943).

Arbeitsvorschrift: Man versetzt 1,5 g der feinst gepulverten Schlacke in einem trockenen 150 ml-Meßkolben, aus dem man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt hat, mit einer Lösung von 10 g Quecksilber(II)-chlorid in 100 ml absolutem Alkohol und hält unter Durchleiten von Kohlendioxyd 10 Minuten lang in leichtem Sieden. Die $HgCl_2$-Lösung ist bei ihrer Bereitung einige Zeit im Sieden zu erhalten. Schlacken mit viel freiem Kalk werden von vornherein mit 5 g Hydrazinsulfat versetzt. Nach dem Kochen kühlt man rasch ab, füllt mit Alkohol zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein dichtes Doppelfilter, wobei die ersten Anteile des Filtrates zu verwerfen sind. 100 ml des Filtrates, einer Einwaage von 1 g entsprechend, werden in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben und mit Wasser auf ungefähr 150 ml verdünnt. Man dampft die Lösung auf etwa 50 ml ein, versetzt mit 20 ml Salzsäure (D 1,19) und oxydiert unter Erwärmen mit Kaliumchlorat oder Mangandioxydhydrat. Nach Verjagen des überschüssigen Chlors wird die Lösung mit Wasser auf 100 ml verdünnt, mit 25 ml Salzsäure (D 1,19) versetzt und unter Verwendung von einigen Tropfen 10%iger Ammoniumrhodanidlösung als Indikator mit Titan(III)-chlorid titriert.

Bestimmung des zweiwertigen Eisens neben dreiwertigem Eisen. Die Feststellung des *Eisen(II)-Gehaltes von Vivianit* ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$) erfordert insofern die Anwendung besonderer Maßnahmen, als dieses Mineral fast immer organische Substanzen enthält, die mit Mineralsäuren in Lösung gehen. W. A. Kasarinowa-Oknina und N. A. Nikitina[1] empfehlen deshalb an Stelle der üblichen Titrationsverfahren die Titration mit 0,1 n Jodlösung.

Man löst 1 bis 2 g der Probe in der Kälte in 100 bis 200 ml 5%iger Salzsäure und bringt ein Zehntel der klaren Lösung in ein mit einem dreifach durchbohrten Kork versehenes Titriergefäß. Durch den Kork führt 1. das Ende der Bürette mit der Jodlösung, 2. ein Tropftrichter und 3. ein Bunsen-Ventil. Zu der abgemessenen Lösung des Minerals gibt man 5 bis 10%ige Salzsäure, einige Tropfen 1%ige Methylenblaulösung und 5 g Kaliumhydrogencarbonat. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt ist, werden durch den Tropftrichter 100 ml einer Lösung gegeben, die im Liter 50 g Ammoniumfluorid und 10 g Kaliumoxalat enthält. Es wird dann mit der 0,1 n Jodlösung bis zum Auftreten einer etwa 30 Sek. anhaltenden Blaufärbung titriert.

W. J. Crook und J. R. Cunningham[2] empfehlen folgendes Verfahren zur *Eisen(II)-Bestimmung in Materialien, die in verdünnter heißer Schwefelsäure unlöslich* sind.

Man wägt 0,5 bis 1 g Probe in einen Platintiegel ein, den man in einen weithalsigen Erlenmeyer-Kolben stellt. Diesen beschickt man mit 130 ml 15%iger Schwefelsäure und läßt ihn von Kohlendioxyd durchströmen. In den Tiegel gibt man 5 ml Flußsäure und einige Tropfen Schwefelsäure und erhitzt die Schwefelsäure im Kolben auf dem Sandbad zu leichtem Sieden. Durch diese Maßnahmen wird ein schnelles Lösen des Materials ermöglicht, ohne daß das Glas angegriffen wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 30 ml gesättigter Borsäurelösung versetzt und mit 0,033 n Kaliumpermanganatlösung titriert. In verdünnter heißer Schwefelsäure leicht lösliches Material wird in Kohlendioxydatmosphäre in 15%iger Schwefelsäure gelöst und direkt mit Permanganat titriert. Zur Erzielung genauer Werte in Schlacken entfernt man größere Stücke metallischen Eisens durch Absieben und bestimmt das

[1] Betriebslab. (USSR) 8, 498 (1939); durch Chem. Zbl. **111**, II, 2189 (1940).
[2] Chemist-Analyst. **28**, 4 (1939); durch Chem. Zbl. **110**, II, 178 (1939).

fein verteilte Eisen in einer besonderen Probe nach der Quecksilber(II)-chlorid-Methode. Die durch den dabei gebildeten Wasserstoff bewirkte Reduktion von Eisen(III)-Verbindungen macht nach den Feststellungen der Verfasser bei Gehalten von etwa 0,1 g Eisen weniger als 0,1% aus.

Ein von G. E. Seil[1] angegebenes Verfahren dient zur *Eisen(II)-Bestimmung in sehr schwer löslichen Materialien*, z. B. zur Eisen(II)-Bestimmung in *Chromit*. Die Probe wird in Phosphor-Schwefelsäure gelöst, das entwickelte Schwefeldioxyd wird in 0,1 n Kaliumdichromatlösung aufgefangen und der Dichromat-Überschuß wird mit Eisen(II)-Lösung zurücktitriert.

Die zu untersuchende Probe kommt in einen 200 ml fassenden Rundkolben, der sich in einem elektrisch geheizten Luftbad befindet. Der Kolben trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr. Während der Reaktion wird vollkommen reines, aus Natriumbicarbonat und frisch ausgekochter, verdünnter Schwefelsäure hergestelltes Kohlendioxyd durch den Kolben geleitet. Das Gasableitungsrohr geht in die mit Dichromatlösung beschickte, durch fließendes Wasser gekühlte Absorptionsflasche. Während der Bestimmung wird in dem Apparat ein schwacher Unterdruck von etwa 680 mm Quecksilber aufrecht erhalten.

Man bringt 25 ml eines Gemisches von 4 Teilen 85%iger Phosphorsäure und 1 Teil konz. Schwefelsäure in den Rundkolben und fügt 0,5 g der feinst pulverisierten, gesiebten Probe dazu. Wenn die Probe feucht geworden ist, bringt man den Kolbeninhalt in drehende Bewegung, um alle Klumpen zu zerteilen. In die Absorptionsgefäße kommen 15 + 5 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Dann wird der Apparat geschlossen, der Druck wird durch die Pumpe auf 680 mm Hg herabgesetzt, worauf man einen langsamen CO_2-Strom durch den Apparat leitet. Inzwischen wird das Luftbad auf 360–380° geheizt. Aus der Säuremischung entweicht zunächst Wasser, dann erfolgt die Auflösung des Minerals ziemlich rasch, nämlich in 35 bis 90 Minuten, je nach Art des Erzes. Die Reaktion ist zu Ende, wenn sich in der Säure keine Gasblasen mehr bilden. Man erhitzt dann noch 10 Minuten, kühlt ab, bringt den Druck durch Einleiten von CO_2 auf normalen Luftdruck, überträgt den Inhalt der Absorptionsgefäße in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, setzt 5 ml Schwefelsäure (1:1) zu verdünnt auf etwa 250 ml, läßt unter Verwendung von o-Phenanthrolin als Indikator einen Überschuß von etwa 10 ml 0,05n $FeSO_4$-Lösung zufließen und titriert den Überschuß mit 0,05n Permanganatlösung zurück. Man kann den Bichromat-Überschuß auch jodometrisch bestimmen.

Phosphorsäure enthält mitunter Verunreinigungen, die einen gewissen Bichromatverbrauch bedingen. Zur Ausschaltung der Fehler wird eine Blindprobe angesetzt. In der Lösung des Erzes im Kolben kann Chrom bestimmt werden, indem man wie üblich mit Persulfat in Gegenwart von Silbernitrat oxydiert und dann mit Eisen(II)-sulfat reduziert und mit Permanganat titriert.

Nach den mitgeteilten Analysen liefert das Verfahren auf etwa 0,1 bis 0,2% stimmende Eisenwerte. Reduzierende Stoffe wie Kohlenstoff, Sulfide, Metalle dürfen nicht zugegen sein.

Zur *mikroanalytischen Bestimmung von zweiwertigem Eisen in widerstandsfähigen Silicaten* füllt M. H. Hey[2] 10 mg der feinst zerriebenen Substanz und 100 bis 150 mg einer Mischung von 2 Teilen Natriumfluorid und 1 Teil frisch geschmolzenem und pulverisiertem Bortrioxyd in ein Pyrexglas ein, evakuiert und schmilzt zu. Nachdem die Substanz mit dem Flußmittel gut

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 189 (1943).

[2] Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. **26**, 116 (1941); durch Chem. Zbl. **113**, II, 694 (1942).

durchgemischt worden ist, wird das Rohr $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden auf 900° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohr zerstoßen, die erstarrte Schmelze pulverisiert und in eine durch Glasstopfen verschließbare Flasche gegeben. Man fügt eine etwa 0,005 n Lösung von Jodmonochlorid in Salzsäure (1:1) zu, versetzt noch mit dem gleichen Volumen an Salzsäure und titriert, wenn alles gelöst ist, nach Zusatz von einigen ml Tetrachlorkohlenstoff mit 0,005n Kaliumjodatlösung: $4\,Fe^{\cdot\cdot} + JO_3' + 6\,H^{\cdot} + Cl' = 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2O + JCl$.

W. Wesly[1] arbeitete ein Verfahren zur Bestimmung von *metallischem, zweiwertigem und dreiwertigem Eisen* nebeneinander aus. Das Verfahren wird im Prinzip so durchgeführt, daß man in einer Probe das Gesamteisen bestimmt, in einer zweiten Probe das metallische Eisen mit Kupfer(II)-salz entfernt und in der Lösung das dreiwertige Eisen feststellt, in einer dritten Probe schließlich die Menge Chlor bestimmt, die zur Oxydation des metallischen und des zweiwertigen Eisens notwendig ist. Die Oxydation geschieht durch Erhitzen mit Mangandioxyd und verdünnter Salzsäure.

Reagenzien: 1. Lösung von Kaliumkupferchlorid: 560 g kryst. Kupferchlorid und 245 g Kaliumchlorid werden in 1 Liter Wasser gelöst. 2. Lösung von Kaliumkupferchlorid und Citronensäure: 30 g Citronensäure werden in 1 Liter der Lösung 1 gelöst. 3. Lösung von Kaliumkupferchlorid und Eisen(III)-chlorid: 100 g kryst. Eisen(III)-chlorid werden in 1 Liter der Lösung 1 gelöst. 4. Citronensäurelösung: 20 g Citronensäure werden in 1 Liter dest. Wasser gelöst. 5. Zinn(II)-chloridlösung: Zinn wird in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird unter CO_2 aufbewahrt. Titerstellung mit Carbonyleisen als Urtitersubstanz. 6. Mangandioxyd: Eine größere Menge Mangandioxyd wird fein gemahlen und in einem Gefäß mit Glastopfen aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wird eine Wertbestimmung ausgeführt.

Durchführung der Analyse: a) Gesamteisen: Man löst 0,5 g Probe in Salzsäure und bestimmt Eisen nach Zimmermann-Reinhardt.

b) Dreiwertiges Eisen. Man gibt 0,5 g Probe in einen trockenen, mit CO_2 gefüllten Erlenmeyer-Kolben, der durch eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen ist. Nachdem man den Kolben 10 Minuten lang in einem mit Eis gefüllten Kühlbad gekühlt hat, fügt man unter Hin- und Herschwenken 35 ml Lösung 2 zur eingewogenen Probe, schließt den Kolben, schüttelt wiederholt um und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht über 16° steigt. Pulverisiertes Eisen löst sich in längstens einer Stunde, Späne brauchen etwa 3 Stunden zum Lösen. Man filtriert durch ein Hartfilter, wäscht den Rückstand zunächst mit kalter Lösung 4 und dann mit heißem Wasser, bis kein Kupfer im Filtrat nachweisbar ist. Der Rückstand wird vom Filter in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben gespritzt, wobei man das Filter zur Loslösung der letzten Niederschlagsteilchen mit einer Gummifahne kräftig reibt. Nun gibt man 50 ml Salzsäure (1:1) in den Kolben, versieht ihn mit einem Gummistopfen, durch dessen Bohrung ein in gesättigte Natriumbicarbonatlösung tauchendes Glasrohr geht. Man erhitzt bis zur völligen Lösung des Rückstandes und läßt dann Zinn(II)-chloridlösung bis zur Entfärbung zufließen. Man bedeckt den Kolben mit einem Uhrglas, kühlt im Eisbad und titriert schließlich den Zinn(II)-überschuß mit 0,1n Jodlösung und Stärkelösung als Indikator zurück.

c) Metallisches und zweiwertiges Eisen. Man wägt 0,2 g Probe in den mit CO_2 gefüllten Kolben des Bunsen-Fresenius-Apparates zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, gibt 15 ml Lösung 3 hinzu, verschließt den Kolben und läßt unter häufigem Umschütteln 1 bis 3 Stunden stehen. Darauf gibt man 0,6 g MnO_2 (bei oxyd-

[1] Chem. Ztg. 68, 106 (1944).

haltigen Proben nur etwa 0,4 g) in den Kolben, ferner 50 ml Salzsäure (1:1), verbindet mit dem mit 6%iger Kaliumjodidlösung beschickten und mit Wasser gekühlten Absorptionsgefäß, erhitzt 10 Minuten lang ganz allmählich unter mehrfachem Schütteln des Kolbens und titriert hierauf das entstandene Jod in der Vorlage mit 0,1n Thiosulfatlösung.

Der Wirkungswert des Mangandioxydes wird in einer besonderen Probe festgestellt. Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß 1 Atom metallisches Eisen 3 Aequiv. Chlor, 1 Atom zweiwertiges Eisen 1 Aequiv. Chlor zur Oxydation verbraucht.

Sind also für E g Probe bei der Bestimmung nach a) A ml 0,1n $KMnO_4$-Lösung, nach b) B ml 0,1n $SnCl_2$-Lösung, nach c) C ml 0,1n Chlor verbraucht worden, so findet man

% metallisches Eisen = F(C—A+B); % zweiwertiges Eisen = F(3A—3B—C);
% dreiwertiges Eisen = 2FB. $\left(F = \frac{5{,}585}{20\,E}\right)$

Ein von W. A. Rosenowitsch[1] angegebenes Verfahren betrifft die Bestimmung von *Eisen(II)-oxyd, Eisen(III)-oxyd und Eisensulfid*, die z. B. in Kiesabbränden nebeneinander vorkommen. Kieselsäure, Gesamteisen, Aluminiumoxyd, Calciumoxyd, Kupferoxyd und der Gesamtschwefel werden nach üblichen Verfahren bestimmt. Die Apparatur zur Bestimmung des Eisen(II)-oxyds und Eisen(II)-sulfides besteht aus einem Kippschen Apparat zur Erzeugung von Kohlensäure mit drei Gaswaschflaschen, die mit Silbernitratlösung, Wasser bzw. Kaliumpermanganatlösung beschickt sind, einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben als Lösungskolben und den Absorptionsflaschen. Als solche dienen wieder ein 500 ml-Erlenmeyer-Kolben und zwei Waschflaschen, die 50, 20 bzw. 10 ml 0,1 n Jodlösung zur Absorption des Schwefelwasserstoffs enthalten, sowie eine Waschflasche mit 20 ml 5%iger Kaliumjodidlösung zur Aufnahme der Joddämpfe.

Man bringt 0,6 bis 0,7 g Abbrand in den Lösungskolben, leitet 15 Minuten lang CO_2 durch die Apparatur und läßt dann mittels eines Tropftrichters 200 ml Salzsäure (D 1,19) und 100 ml Wasser zur Probe fließen. Unter Durchleiten eines schwachen CO_2-Stromes erhitzt man zu schwachem Sieden. Nach 30 Minuten ist der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und in der Jodlösung absorbiert. Wenn im Lösungskolben noch 50 ml Flüssigkeit sind, unterbricht man die Zersetzung, fügt 150 bis 200 ml Mangansulfat-Phosphorsäurelösung nach Zimmermann-Reinhardt zu und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator. Der Permanganatverbrauch entspricht der Menge des in der Probe vorhandenen zweiwertigen Eisens zuzüglich des zweiwertigen Eisens, das durch Reduktion des dreiwertigen mit Schwefelwasserstoff entstanden ist. Um dessen Menge festzustellen, wird der elementaren Schwefel enthaltende Rückstand 2 Stunden lang unter dauerndem Rühren mit Natriumsulfitlösung zum Sieden erhitzt, wobei der Schwefel in Thiosulfat übergeht. Man bindet das überschüssige Sulfit an Formaldehyd, säuert mit Essigsäure an und titriert das Thiosulfat mit 0,02 n Jodlösung und Stärke als Indikator. 1 Mol Thiosulfat entspricht 2 Atomen dreiwertigen Eisens. Um den gesamten Sulfidschwefel und damit das Eisen(II)-sulfid der Probe zu bestimmen, bringt man die Jod- und Kaliumjodidlösungen aus den Vorlagen in einen 1000 ml-Meßkolben, entnimmt nach Auffüllen zur Marke 200 ml und titriert das Jod mit 0,1n Thiosulfatlösung. Der Gehalt an unzersetztem Pyrit (FeS_2) ergibt sich aus der

[1] Betriebslab. (USSR) **10**, 484 (1941); durch Chem. Zbl. **113**, II, 2620 (1942).

Differenz zwischen dem Gesamtschwefel im Abbrand und dem Sulfid- und Sulfatschwefel. Das Eisen(III)-oxyd wird als Unterschied zwischen dem Gehalt an Gesamteisen und dem Eisen ermittelt, das als Pyrit gebunden oder in zweiwertiger Form vorhanden ist.

E. Maurer und F. Haderer[1] überprüften die Genauigkeit der Schwefel- und Eisenbestimmung *in basischen Schlacken* an synthetischen, schwefelhaltigen Schlacken. Die Auflösung wurde sowohl mit als auch ohne Zinnzusatz zur lösenden Säure vorgenommen. Es ergab sich, daß mit zunehmendem Eisenoxydgehalt auch der Fehler in der Schwefelbestimmung größer wird. Das Eisen(III)-oxyd wurde sowohl indirekt nach der von O. Quadrat[2] angegebenen Methode als auch direkt nach W. Faber durch Lösen in Salzsäure unter Zusatz von Quecksilber(II)-chlorid bestimmt. Nach der letzten Methode wird der Eisen(III)-oxydgehalt in allen Fällen niedriger gefunden als nach der Methode von Quadrat. Trotz der Zugabe des Quecksilber(II)-chlorids entwickelt sich in der sauren Lösung Schwefelwasserstoff, durch den das Eisen(III)-oxyd reduziert wird. Die nach der Methode von Quadrat erhaltenen Werte sind genau.

Die Bestimmung von *zwei- und dreiwertigem Eisen in säurelöslichen sulfidischen Erzen* wird nach E. S. Usataya[3] so bewerkstelligt, daß man die Probe einmal mit, das andere Mal ohne Zugabe von $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in Säure löst. Aus den Ergebnissen lassen sich die Werte für $Fe^{\cdots}$ und $Fe^{\cdot\cdot}$ berechnen. Die Resultate sind nach Untersuchungen an synthetischen Gemischen von Fe_2O_3 und FeS auf 1% genau.

Zur *maßanalytischen Schnellbestimmung* des Eisens in *titanhaltigen Silicaten* schließt C. M. Nicholson[4] die Probe mit einem Gemisch von 3 Teilen Natriumcarbonat und 1 Teil pulverisiertem Borax auf und löst die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen. Die Lösung wird im Jones-Reduktor mit amalgamiertem Zink reduziert und nach Zusatz von 1 Tropfen 0,025 n alkoholischer o-Phenanthrolinlösung mit 0,02 n Cer(IV)-sulfatlösung aus einer Mikrobürette bis zum Verschwinden der Rosafärbung titriert. Die störende Wirkung des Titans wird nach E. Truog und R. W. Pearson[5] durch Zusatz von belüftetem Wasser aufgehoben. Wird die Lösung außerdem ohne vorherige Oxydation des Titans titriert, so kann aus der Differenz der Titrationswerte der Titangehalt berechnet werden. Die Titerstellung der Maßflüssigkeit erfolgt auf Grund eines Blindversuches. Nach dem Verfahren können Eisengehalte zwischen 0,03 und 24% bestimmt werden.

M. Axt und M. Leroy[6] beseitigen die störende Wirkung des durch Reduktion entstandenen Titan(III)-salzes durch Rückoxydation in einem

[1] J. Iron Steel Inst. **137**, 338 (1938); durch Chem. Zbl. **110**, I, 3595 (1939).
[2] J. Iron Steel Inst. **122**, 175 (1930).
[3] Vsesoyuz. Nauch.-Issledovatel. Inst. Metrol., Sbornik Trudov **1941**, Nr. 3, 30; durch Chem. Abstr. **39**, 5198 (1945).
[4] Bull. Americ. ceram. Soc. **20**, 331 (1941); durch Chem. Zbl. **114**, I, 1085 (1943).
[5] Vgl. diese Z. **124**, 48 (1942).
[6] Ing. Chimiste (Bruxelles) **24**, 28 (1940); durch Chem. Zbl. **111**, I, 3430 (1940).

Luft- oder Sauerstoffstrom. Eisen(II)-Ion in kalter schwefelsaurer Lösung bleibt dabei unverändert.

Zur Bestimmung des Eisens in *Chromeisenstein* lösen B. A. Ssossnowski und Ju. I. Ussatenko[1] 0,5 g des Erzes in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben in 10 ml Phosphorsäure (D 1,70) und 4 bis 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) unter starkem Erhitzen. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 30 bis 35 ml kaltem Wasser reduziert man das dreiwertige Eisen unter schwachem Erwärmen mittels 2 bis 3 Zinkgranalien und filtriert die reduzierte Lösung nach 15 Minuten Stehen durch Glaswolle in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben. Die Glaswolle wird mit 5%iger kalter Schwefelsäure ausgewaschen. Das Filtrat wird nach dem Verdünnen auf etwa 250 bis 300 ml einige Zeit unter Luftzutritt stehen gelassen, damit sich das teilweise mitreduzierte Chrom wieder oxydiert. Hierauf wird nach Zugabe von 3 bis 4 Tropfen Diphenylaminlösung in üblicher Weise titriert.

Zur Schnellbestimmung des Eisens in *sauren, chromhaltigen Martinofenschlacken* löst Ch. H. Cramer[2] 0,3 g fein pulverisiertes Material nach Anfeuchten mit 2 ml Wasser in 5 ml 70%iger Überchlorsäure und 3 ml Fluorwasserstoffsäure unter Erwärmen und erhitzt bis zum Auftreten von Überchlorsäuredämpfen. Wenn das Chrom nach etwa 2 Minuten völlig gelöst und oxydiert ist, wird die Lösung langsam abgekühlt und nach Zufügen von 15 ml Salzsäure (1:1) 2 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung versetzt man tropfenweise mit 7%iger Zinn(II)-chloridlösung, bis sie farblos oder bei Gegenwart von Chrom grün geworden ist, setzt 10 ml gesättigter Quecksilber(II)-chloridlösung zu, kühlt und gibt die kalte Lösung in ein Becherglas mit 25 ml gesättigter Borsäurelösung. Dann wird auf 450 ml verdünnt, mit 25 ml Mangansulfat-Phosphorsäure-Lösung versetzt und mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Mangansulfat-Phosphorsäurelösung enthält 100 g Mangansulfat, 200 ml Phosphorsäure und 200 ml konz. Schwefelsäure im Liter.

Zur Trennung kleiner Mengen Zn, Co, Ni, Mn, Cd, Cu und Ti von großen Mengen Eisen schlagen I. V. Tananaev und E. N. Deichman[3] ein Verfahren vor, das auf der Fällung des Eisens in Form schwer löslicher Doppelfluoride mit Kalium- oder Natriumfluorid beruht. Die Doppelfluoride enthalten 8 bis 10 Mole Alkalifluorid auf 4 Mole FeF_3. Die Niederschläge sind krystallin und lassen sich in heißer Lösung gut abfiltrieren. Je nach Art des von Eisen zu trennenden Metalls ist die Säurekonzentration passend zu wählen. Sie liegt zwischen 1 und 3 ml konz. Salz- oder Schwefelsäure in 100 ml Lösung. Zur Durchführung der Trennung säuert man die auf 100 ml verdünnte Probelösung mit Salz- oder Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 20%iger Lösung von Kaliumfluorid oder mit festem Natriumfluorid in kleinen Portionen. Die zunächst gefärbte Lösung wird dabei farblos, der weiße Niederschlag scheidet sich ab und kann schon nach einigen Minuten abfiltriert werden.

---

[1] Betriebslab. (USSR) **7**, 1192 (1938); durch Chem. Zbl. **110**, II, 3937 (1939).
[2] Chemist-Analyst **28**, 59 (1939); durch Chem. Zbl. **111**, I, 2511 (1940).
[3] Betriebslab. (USSR) **12**, 30 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7061 (1946).

Für die Trennung von den einzelnen Metallen werden folgende Bedingungen angegeben: Die Trennung von Zink erfolgt am besten aus einer Lösung, die 0,5 bis 1,0 ml konz. Salzsäure in 100 ml Flüssigkeit enthält. Nickel und Kobalt haben keine Neigung, in den Eisenniederschlag überzugehen. Die Trennung von Mangan erfordert doppelte Fällung aus einer Lösung mit 3 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Flüssigkeit. Für die Trennung von Cadmium fällt man mit festem Natriumfluorid aus einer Lösung, die 0,5 Gew.-% Salzsäure enthält. Die Trennung von Kupfer ist quantitativ bei Fällung mit Natriumfluorid aus einer Lösung, die 1 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Flüssigkeit enthält. Zur Trennung von Titan fällt man zweimal mit Natriumfluorid in einer Säurekonzentration von 3 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Lösung.

A. Kurtenacker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. H. Freytag.

Für die Bestimmung von Formaldehyd und Hexamethylentetramin in Nahrungsmitteln mit Hilfe einer Toluoldestillation verwendet G. Wendland[1] die für die Wasserbestimmung mit Toluol übliche Apparatur. 2 g der zerkleinerten Probe werden mit 10 ml 10%iger Phosphorsäure und 20 ml Toluol vorsichtig erwärmt, wobei in den ersten 30 Min. keine Flüssigkeit übergehen darf. Danach wird sämtliches Wasser übergetrieben; nach Zufügen von 10 ml Wasser und 20 ml Toluol wird erneut destilliert. Die vereinigten Destillate bearbeitet man jodometrisch nach Romijn (DAB VI), wobei zur Ausschaltung reduzierender Substanzen der Aldehyd mit Bisulfit gebunden, der Bisulfitüberschuß entfernt und nach Zugabe von Natriumcarbonat der Formaldehyd bestimmt wird. Bei kleineren Mengen (unter 100 mg%) erfolgt die Bestimmung colorimetrisch entweder mit fuchsinschwefliger Säure oder mit Phenylhydrazin. Bei letzterem Verfahren werden 2 ml Destillat mit 1 ml einer 1%igen Phenylhydrazinhydrochloridlösung gemischt. Nach 10 Min. gibt man 3 Tropfen einer 10%igen Kaliumeisen(III)-cyanidlösung und 3 ml Salzsäure (1,19) hinzu und wertet gegen eine Vergleichslösung aus. Das angegebene Verfahren ermöglicht die vollständige Erfassung des Formaldehyds. Mit der gleichen Methode läßt sich auch Hexamethylentetramin bestimmen, das unter den Bedingungen der Destillation in Ammoniak und Formaldehyd gespalten wird. L. Acker.

Auf Schwierigkeiten beim Nachweis von künstlichen Farbstoffen nach dem üblichen Verfahren macht H. Roleff[2] aufmerksam. Die Schwierigkeiten bestehen darin, daß Ammoniumsalze, insbesondere organischer Säuren, das zweite Aufziehen des Farbstoffs auf den Wollfaden verhindern, eine Beobachtung, die vorzugsweise bei sauren Farbstoffen gemacht wurde. Es

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 220 (1944).
[2] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 223 (1944).

empfiehlt sich daher, bei der Prüfung auf künstliche Farbstoffe nach Extraktion der Wollfäden mit Ammoniak dieses zuerst wegzukochen und dann erst nach Ansäuern die zweite Auffärbung durchzuführen. L. Acker.

Über eine neue krystallographische Methode zum Nachweis von Veränderungen in konservierten pflanzlichen Lebensmitteln berichtet H. Friess[1], der die bereits in der Medizin zur Diagnose benutzte Tatsache heranzieht, daß die Krystallform von Kupferchlorid durch die Art der Lösungsgenossen aus zugefügten organischen Extrakten charakteristisch beeinflußt wird. Er fand, daß sich bei Zugabe von Extrakten aus den untersuchten pflanzlichen Lebensmitteln Vorbehandlungen wie Erhitzen, Trocknen und Gefrieren ebenfalls in Veränderungen der Krystallformen andeuten, wobei Kochen und auch Blanchieren sich am stärksten auswirken. Man mischt 10 ml einer 5%igen Kupferchloridlösung mit 1 ml Extrakt, der auf folgende Weise bereitet wird: 20 g des zerkleinerten pflanzlichen Materials werden mit 20 ml Wasser übergossen und nach 15 Minuten filtriert. Die Krystallisation erfolgt in flachen Schalen bei 30° C und 60% Luftfeuchtigkeit. Die Krystallformen werden mikroskopisch untersucht. Es ist notwendig, sich in eigenen Versuchen vorher über die Veränderungen zu informieren, die durch die verschiedenen Bearbeitungsweisen des zu untersuchenden pflanzlichen Lebensmittels im Krystallisationsbild hervorgerufen werden. L. Acker.

Ein einfacher qualitativer Nachweis von Adipinsäure in Backpulvern, Heiß- und Kaltgetränken wird von E. Kröller[2] angegeben, der sich der Schwerlöslichkeit des Quecksilber(II)-salzes bedient. Es wird eine 10%ige Quecksilber(II)-acetatlösung verwendet, der wenige Tropfen Essigsäure zugefügt werden. Die Fällung erfolgt im neutralen Medium. Von den in den genannten Lebensmitteln vorkommenden Säuren stört die Weinsäure nur in höheren Konzentrationen. L. Acker.

Ein Feinmerkverfahren mit dem Beispiel: Bestimmung der Würzkraft heimischer Würzkräuter beschreiben Schmalfuss, Fielmann und Stadie[3]. Die Methode beruht auf dem Verfahren der Urteilsfindung, in dem sich die Verfasser jedoch nur des Urteils eines einzigen Prüfers bedienen, dessen Auswahl aus einer großen Zahl von Schmeckern ihr Verfahren gestattet. Von einem Maßkraut wird ein Urauszug hergestellt, der in eine Meßreihe absteigenden Gehalts gestuft und mit einer Verdünnungsreihe des zu untersuchenden Krautes verglichen wird, wobei auf dem Urteil „gerade unterscheidbar" aufgebaut wird. Das Verfahren erlaubt noch Gehaltsunterschiede von 0,25% zu bestimmen. Eingehende Vorschriften für die Herstellung der Urauszüge und der Verdünnungsreihen sowie für die Auswahl der Prüfer enthält das Original. L. Acker.

Zur Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süßmosten wenden Weinmann und Walther[4] folgendes Verfahren an: Man bringt in einem

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **87**, 19 (1944).
[2] Dtsch. Lebensm. Rdsch. **43**, 120 (1947).
[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **87**, 87 (1944).
[4] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **87**, 49 (1944).

500 ml-Kolben, der an eine übliche Destillationsapparatur angeschlossen ist, 50 ml Wasser und 10 ml 25%ige Phosphorsäure zum Sieden. Dann läßt man 50 ml des zu untersuchenden Mostes zutropfen (Nachspülen mit 25 ml Wasser). Ein graduierter 300 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 20 ml n Kalilauge und 30 ml Wasser dient als Vorlage. Nach Destillation von 75 bis 80 ml wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit 0,02 n Jodlösung titriert. Die Methode vermeidet durch das Zutropfen des Mostes die teilweise Oxydation der schwefligen Säure. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach der Benzidinmethode von ROTHENFUSSER ermittelten gut überein. L. ACKER.

In einem Beitrag zur Untersuchung von Brennwein (verstärktem Wein zur Herstellung von Weinbrand) unter Berücksichtigung der stufenphotometrischen Methode (RIFFART und KELLER) führen H. RIFFART u. W. DIEMAIR[1] folgende Methode zur Bestimmung der höheren Alkohole an, die eine für das Stufenphotometer geeignete Weiterentwicklung der in den Richtlinien für die Herstellung von Brennwein festgelegten Methode darstellt. 50 ml des auf 30 Vol% Alkohol eingestellten Destillats werden zur Entfernung der Aldehyde und Terpene mit 0,5 ml 30%iger Kalilauge und 3,5 ml 5%iger $AgNO_3$-Lösung $^1/_2$ Stunde gekocht und anschließend destilliert. Das Destillat wird auf 50 ml bei 15° aufgefüllt. In 3 Reagensgläser gibt man je 15 ml H_2SO_4 (2:3) und 0,5 ml einer 1%igen p-Oxybenzaldehydlösung. Glas 1 erhält außerdem 1 ml des Destillats, Glas 2 1 ml einer Vergleichslösung, die 2,0 g höhere Alkohole auf 1 Liter absol. Alkohol enthält, in Glas 3 gibt man 1 ml 30%igen Alkohol. Es wird 5 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Glas 1 und 2 werden gegen Glas 4 gemessen. Für die Bestimmung des Furfurols werden 10 ml des 30%igen Destillats mit 0,5 ml Anilin und 2 ml Eisessig gut umgeschüttelt. Die nach 15 Min. entstandene Rotfärbung wird im Stufenphotometer gegen 30%igen Alkohol und Eisessig gemessen.

L. ACKER.

Zur Prüfung auf Raffinose in Ablaufsirupen bestimmt J. GROSSFELD[2] bei Abwesenheit größerer Mengen (2%) Invertzucker die Polarisation vor (P_v) und nach der Inversion (P_n), beidesmal berechnet für 10 g in 100 ml im 200 mm-Rohr, und erhält die Saccharose (S) und Raffinose (R) nach folgenden Formeln:

$$S = 4{,}58\ P_v - 8{,}94\ P_n$$
$$R = 1{,}58\ P_v + 4{,}83\ P_n.$$

Da durch Zusatz stark rechtsdrehender Stoffe wie Glucose ein höherer Gehalt an Raffinose vorgetäuscht werden könnte, zieht GROSSFELD in Zweifelsfällen die Bestimmung des Raffinosegehaltes nach Inversion mit Hefeauszügen heran. Das Verfahren beruht darauf, daß Fructosidase aus obergäriger Hefe die Raffinose in Fructose und Melibiose spaltet. Die letztere wird dann durch die im Hefeauszug aus untergäriger Hefe vorkommende Galactosidase, die der obergärigen Hefe fehlt, in Glucose und Galactose weiter zerlegt. Aus dem Unterschied beider Polarisationswerte wird der Raffinose-

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 61 (1944).
[2] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 88, 70 (1948).

und Saccharosegehalt errechnet. Für die Herstellung der Enzymauszüge sowie für die enzymatische Behandlung der zu untersuchenden Sirupe werden eingehende Vorschriften gegeben. Die Ablaufsirupe sind durch besonders niedrigen Raffinosegehalt ausgezeichnet, der ihre Erkennung ermöglicht. L. Acker.

Die Beurteilung von Stärkesirup nach dem Inversionsvermögen nach K. Heyns[1] geschieht folgendermaßen: 566 g Zucker werden mit einer bestimmten, von der Dichte abhängenden Menge Sirup und einer wie die Sirupmenge aus einer Tabelle zu entnehmenden Wassermenge in einer Kupferpfanne in einem besonderen Gasofen erhitzt. Nach Ablauf von 25 Minuten muß nach einer festgelegten Temperatur-Zeitkurve die Masse die Temperatur von 160° erreicht haben. Die Masse wird sofort auf eine Marmor- oder Metallplatte gegossen. 5 g der Masse werden in 15 ml heißem Wasser gelöst; die Lösung wird zu 100 ml aufgefüllt und gegen 25 oder 50 ml Fehling-Lösung titriert.

$$\% \text{ Inversion} = \frac{\text{Titer} \cdot 100}{\text{verbrauchte ml} \times \text{Einwaage}} - \frac{\% \text{ Reinheit des Stärkesirups}}{3{,}51}.$$

Das Verfahren hat in der Bonbonindustrie Bedeutung. Auch bei Anwendung nur des zehnten Teils der angegebenen Mengen sollen noch zuverlässige Werte erhalten werden. L. Acker.

Die Bestimmung der löslichen Stärke, besonders in Kindermehlen, von J. Grossfeld[2] hat die Beobachtung zur Grundlage, daß die Klärung von Lösungen nach Carrez (Kaliumferrocyanid und Zinkacetat) die kolloid lösliche Stärke fällt, während die Tannin-Bleiessigklärung sowohl die kolloid als auch die echt gelöste Stärke niederschlägt. Daraus ergibt sich folgendes Arbeitsverfahren zur Bestimmung der echt gelösten Stärke: 20 g des Kindermehls werden mit 150 ml Wasser unter gelegentlichem Umschütteln eine Stunde stehengelassen, dann mit 5 ml Kaliumferrocyanid-Lösung (150 g/l) und anschließend mit 5 ml Zinkacetat-Lösung (230 g/l) versetzt, gut umgeschüttelt, zu 200 ml aufgefüllt. Das Filtrat wird nach Stehen über Nacht polarisiert (A Kreisgrade), wobei die spezifische Drehung löslicher Stärke zu +200 angesetzt wird. In 50 ml Filtrat gibt man 5 ml 10%ige Tanninlösung und 5 ml Bleiessig-Lösung, mischt durch und füllt mit gesättigter Natriumsulfatlösung auf 100 ml auf. Das Filtrat wird nach Stehen über Nacht polarisiert und der abgelesene Wert verdoppelt (B Kreisgrade). Dann ist der Gehalt an klar gelöster Stärke = 2,5 (A–B) %. Zur Ermittlung der kolloid gelösten Stärke behandelt man 5 g der Probe eine Stunde lang mit 70–80 ml Wasser, gibt 1 g Kieselgur zu und füllt zu 100 ml auf. Der am nächsten Tag gefundene Polarisationswert wird auf 10 g Substanz in 100 ml umgerechnet (C Kreisgrade). Die mit geringerer Genauigkeit gefundene kolloid gelöste Stärke = 2,5 (C–A) %. L. Acker.

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 88, 46 (1948).
[2] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 88, 63 (1948).

Den Einfluß von Formalin auf das Ergebnis der Fettbestimmungen nach Gerber in Buttermilch studierte H. Mulder[1]. Er konnte zeigen, daß der von Beger als Mittel gegen Pfropfenbildung vorgeschlagene Zusatz von Formalin die Werte bis zu 0,15% erniedrigen kann. Zur Vermeidung der Pfropfenbildung empfiehlt der Verfasser die Butylalkoholmethode. L. Acker.

Der Nachweis von Magermilch in Vollmilch, über den P. Wettstein[2] berichtet, sieht verschiedene Verfahren vor. 1. Zum Nachweis von Magermilch in roher Vollmilch und 2. zum Nachweis von Magermilch in Molkereimilch. In dem ersten Falle bedient er sich der Tatsache, daß sich die Leukocyten aus erhitzter Milch im Gegensatz zu denen aus Rohmilch durch Trypanblau anfärben lassen. Im Trommsdorff-Röhrchen werden 5 ml Trypanblaulösung (0,15%ig in physiologischer Kochsalzlösung) mit 5 ml Milch gemischt; das beim Zentrifugieren erhaltene Sediment wird nach Aufschwemmen erneut zentrifugiert. Werden beim Auszählen mehr als 10% gefärbte Leukocyten festgestellt, so ist der Verdacht der Zumischung von erhitzter Milch zu Rohmilch begründet. Für den Nachweis von Magermilch in Molkereimilch wird die Beobachtung herangezogen, daß Trypanblau die Ausrahmung beschleunigt, zu der nur die niedrig erhitzten (62–64° dauererhitzten und 71–74° kurzzeiterhitzten), also weniger standhaften Milche neigen. Es werden 5 ml Milch mit 5 ml Kochsalzlösung, die 0,1% Trypanblau enthält, gemischt und in einem 10 ml-Meßzylinder stehenlassen. Ist nach 90 Min. eine volumenmäßig bestimmbare Ausrahmung eingetreten, so ist bei gleichzeitigem Vorliegen eines Minderfettgehaltes der Zusatz von Magermilch sehr wahrscheinlich. Dem Nachweis hat eine Prüfung vorauszugehen, ob es sich bei der Molkereimilch um standhafte oder weniger standhafte Milch handelt, was mit dem Guajakreagens geschieht. L. Acker.

Über Vorschläge und Versuche zur Qualitätsbeurteilung von Trockenei im Hinblick auf dessen Eignung zur küchenmäßigen Verarbeitung berichtet G. Wendland[3]. Die Untersuchung erstreckt sich neben der organoleptischen Prüfung auf die Bestimmung der löslichen Stickstoffsubstanz, die so ausgeführt wird, daß man 2 g Trockenei in 100 ml Wasser aufschwemmt, eine Stunde stehen läßt, anschließend durch einen Wattebausch gießt und durch einen Glasfrittentiegel G2 saugt. In 50 ml Filtrat wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Als weitere Kennzahlen für die Gütebeurteilung werden genannt: Wassergehalt (dreistündiges Trocknen bei 105°), Säuregrad (Ausziehen mit Alkohol-Äther bei 60° und Titration mit 0,1 n Natronlauge), Prüfung auf lose gebundenes Ammoniak (achtstündiges Durchsaugen von Luft durch eine wäßrig-alkoholische Aufschwemmung von Trockenei und Absorption des Ammoniaks in einer mit 10 ml 0,1 n H_2SO_4 beschickten Waschflasche), Gehalt an Vitamin A und an β-Carotin (chromatographische Trennung und photometrische Auswertung der mit $SbCl_3$ in Chloroform erhaltenen Farblösungen). L. Acker.

[1] Ned. Weekbl. Zuivelbereidingen-Handel Nr. **20**, 17/8 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 825 (1944).

[2] Deutsche Lebensm. Rdsch. **43**, 32 u. 64 (1947).

[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **88**, 50 (1948).

In Beiträgen zur Federzahl belegt R. Grau[1] an mehreren Beispielen, daß bei den einzelnen Fleischarten des gleichen Tieres deutliche Unterschiede in der Federzahl bestehen. Auch die Schlachtwertklasse ist von Einfluß derart, daß die Federzahlen mit fallender Schlachtwertklasse bei allen Tierarten steigen. Bullenfleisch besitzt hohe Federzahl. Die Abhängigkeit der Federzahl von Alter und Lebensgewicht der Tiere sowie von der Fütterung ist nicht eindeutig.

In einer weiteren Mitteilung weisen R. Grau, C. Mechlinski und H. Bonmann[2] darauf hin, daß die Wasseraufnahmefähigkeit des Fleisches stark von dessen Bindevermögen abhängt und daß man deshalb aus der wäßrigen Beschaffenheit einer Wurst nicht unbedingt auf einen hohen Fremdwassergehalt schließen kann. Die tatsächlich zugesetzten Mengen Fremdwasser in selbsthergestellten Würsten stimmten mit den nach der Federzahl ermittelten gut überein. Die Verff. schlagen vor, bei der Beurteilung der Brühwürste neben dem Fremdwassergehalt vor allem den grobsinnlichen Befund zu berücksichtigen und nur dort zu beanstanden, wo ein den Höchstwert überschreitender Zusatz auch mit einer deutlich wäßrigen Beschaffenheit einhergeht. In einem weiteren Beitrag wird von Grau und Bonmann[3] der Einfluß des Fettgehaltes auf den Fremdwassergehalt von Fleischbrühwürsten untersucht. Sie kommen zu der Feststellung, daß nicht eindeutig entschieden werden kann, ob die Abnahme des Fettgehaltes eine Steigerung des Fremdwasserzusatzes zur Erhaltung der Saftigkeit in Brühwürsten bedingt, wenn auch häufig eine solche Beziehung besteht. L. Acker.

In einer Arbeit über die Beziehungen zwischen Kalorienwert und Fremdwassergehalt bei Fleisch und Wurstwaren zeigt R. Grau[4], daß auch bei Rindfleisch ein einfacher Zusammenhang zwischen Kalorienwert und Wassergehalt besteht, wobei jedoch – im Gegensatz zu den Verhältissen bei Wurstwaren – zwei Geraden zur geometrischen Darstellung benutzt werden müssen, die in der Nähe ihres Schnittpunktes (zwischen 76 und 78% Wassergehalt) durch ein Kurvenstück verbunden sind. Die Differenz zwischen dem aus den angegebenen Gleichungen berechneten und dem tatsächlich gefundenen Kalorienwert steht in enger Beziehung zur Federzahl, wofür rechnerische Unterlagen beigebracht werden.

In einer weiteren Mitteilung[5] wird gezeigt, daß sich das beschriebene Verfahren für die Bestimmung des Fremdwassergehaltes in Hackfleisch nur dann eignet, wenn die Federzahl des verwendeten Fleisches bekannt ist. Denn die Abhängigkeit der Kalorienzahl vom Wassergehalt ist bei gewässerten Proben die gleiche wie beim Ausgangsfleisch. Der Fremdwassergehalt ist andernfalls nach dem Federverfahren zu bestimmen, wobei erst Fremdwassergehalte von 10% an mit Sicherheit auf Wässerung schließen lassen. L. Acker.

---

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 133 (1944).
[2] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 145 (1944).
[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 149 (1944).
[4] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 95 (1944).
[5] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung 87, 102 (1944).

Zur **Ermittlung von Chloraten und Fluoriden in Fleisch und Wurstwaren** bedienen sich Bohm und Denk[1] zum Chloratnachweis der Farbreaktion mit p-Phenylendiamin. Dazu werden 20 g der Probe mit 40 ml Wasser aufgekocht. 5 ml des Filtrats werden mit 1 ml 1%iger Phenylendiaminlösung und 5 ml HCl (1:3) aufgekocht und auf die Hälfte eingedampft. Bei Anwesenheit von Chloraten tritt eine kräftige rotviolette Färbung auf. Andere oxydierende Reagenzien stören. Für die quantitative Bestimmung wird die mercurimetrische Titration herangezogen. 40 g der zerkleinerten Probe werden mit 30 ml Formalin verrührt und nach Zugabe von 350 ml Wasser 10 bis 15 Min. gekocht. Man ergänzt die verdampfte Wassermenge und filtriert. Vom Filtrat werden je 10 ml vor und nach Reduktion mit schwefliger Säure mit 0,1 n Mecurinitrat-Lösung nach Zugabe von 40 ml Äther und 1 ml Diphenylcarbazon-Lösung als Indikator titriert. Zur Reduktion gibt man zu 10 ml Filtrat 10 g $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$ und 25 ml 0,25 n H_2SO_4 und kocht 15–20 Min. Vor der Titration werden beide Lösungen mit 1 ml Perhydrol versetzt.

Zum Nachweis von Fluoriden werden 20 g der Probe mit 40 ml Wasser aufgekocht. 5 ml des höchstens schwach milchig trüben Filtrats versetzt man mit 0,1 ml Zirkon-Alizarin-Reagens (1 Teil 4%ige Zirkonoxychloridlösung, 3,5 Teile 0,3%ige alizarinsulfosaures Natrium, 0,3 Teile rauchende Salzsäure) und mit 0,1 ml 4 n Salzsäure. Bei 30minutigem Erhitzen auf 50° verfärbt sich die Flüssigkeit bei Anwesenheit von Fluoriden von Rotviolett nach Bräunlichgelb. 25 mg% Fluorid sind noch nachweisbar.

L. Acker.

In Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Sojakeimmasse und Bestimmung des Zusatzes derselben in der Wurst ermittelt Borchers[2] den Zusatz an Sojakeimmasse aus der Differenz der Summe: Wasser + Rohprotein + Rohfett + Asche gegen 100%. Er zieht dabei den aus seinen Versuchen gewonnenen Befund heran, daß mit der Grossfeldschen Methode ziemlich konstant nur ein Drittel des Sojaöles erfaßt wird, so daß die Differenz gegen 100% die restlichen zwei Drittel liefert. Die Berechnung des Zusatzes an Sojakeimmasse hat die Kenntnis des Fettgehaltes der verwendeten Keimmasse zur Voraussetzung. Wenn auch der Verfasser an einer Reihe von Versuchen die gute Übereinstimmung zwischen den so errechneten und dem tatsächlichen Zusatz aufzeigt, so erscheint doch die Zuverlässigkeit eines solchen indirekten Verfahrens und seine Anwendbarkeit in Beanstandungsfällen fraglich.

L. Acker.

Zum Nachweis von Arsen in Brühwürfeln, Pasten und ähnlichen Erzeugnissen wendet C. Massatsch[3] die bekannte Arsenprobe nach H. Reinsch[4] in folgender Weise an: Man löst 5 g Substanz (bei flüssigen Würzen 10 g) in 25 ml Wasser versetzt mit 25 ml HCl (D 1,125) und filtriert falls

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **87**, 107 (1944).
[2] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **87**, 154 (1944).
[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **88**, 38 (1948).
[4] J. prakt. Chem. **24**, 244 (1841).

notwendig. Nach Zugabe eines Kupferstreifens von $3 \times 1{,}2$ cm wird bis auf etwa 20 ml in offener Schale eingedampft. Der Streifen wird mit Wasser abgespritzt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. 50 γ Arsen machen sich noch durch einen grauen Anflug des Kupferstreifens bemerkbar, bei 100 γ und mehr hat der Niederschlag einen graublauen Schimmer. Antimon gibt auch eine Verfärbung des Kupferstreifens, ist aber in den genannten Erzeugnissen nicht zu erwarten. In Zweifelsfällen empfiehlt sich das Erhitzen des Streifens im Wasserstoffstrom und Prüfung des entstehenden Spiegels mit Hypochlorit. Eine annähernde Schätzung der Arsenmenge ermöglichen Parallelversuche mit Arsenlösungen bekannten Gehalts. L. Acker.

Vereinfachte Enzymreaktionen zur Beurteilung von Trockengemüsen beschreibt W. Diemair[1], wobei zwei Enzymsysteme durch ihre Aktivität nachgewiesen werden. Die neuen Reaktionen sind von Wert im Hinblick auf die Bedeutung des Blanchierens für die Qualität von Trockengemüsen und die Notwendigkeit der Kontrolle einer solchen Vorbehandlung. Zur Bestimmung der oxydierenden Fermente, die l-Ascorbinsäure in Dehydroascorbinsäure überführen, werden 5 g Trockengemüse mit Quarzsand und etwas Wasser nach Zugabe von 50 mg Ascorbinsäure verrieben; das Gemisch wird auf 100 ml aufgefüllt. Nach Ablauf von 30 bis 60 Minuten werden genau 2 ml entnommen, mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure angesäuert und mit Dichlorphenol-Indophenol titriert. In einem Blindversuch, bei dem der Brei 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt wurde, bestimmt man ebenfalls den Reduktionswert. Der Unterschied beider Werte ergibt den enzymatisch oxydierten Anteil der Ascorbinsäure. Bei der Bestimmung der Katalase wird so vorgegangen, daß ein aus 5 g Trockengemüse und 20 ml Wasser bereiteter Brei in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml H_2O_2 (0,5%ig) versetzt wird. Darauf stellt man eine Schlauchverbindung zu einer Saugflasche her, die teilweise mit Wasser gefüllt ist und die ein in das Wasser tauchendes Meßrohr besitzt. Die am Wasserstand im Meßrohr abzulesende Drucksteigerung ist ein Maß für die Wirksamkeit der Katalase. Bei Blindversuchen mit auf dem Wasserbad erhitzter Masse wurde keine merkliche Drucksteigerung beobachtet. L. Acker.

Eine Mikromethode für die Bestimmung von Vitamin A durch die Carr-Price-Reaktion[2] gibt H. Hoch[3] an. Seine Apparatur, die im Original schematisch dargestellt ist, erlaubt noch 0,06–0,4 i. E. zu erfassen. Zwei Sekunden nach Zusatz des Reagenses zur Vitamin A-haltigen Lösung wird ein hinter der Reaktionslösung befindlicher Film $1^1/_2$ sec. belichtet. Die Intensität der erhaltenen Schwärzung wird photoelektrisch bestimmt. Arbeitsweise und Herstellung der Standardlösungen im Original. L. Acker.

Für die Mikrobestimmung von Vitamin A und Carotin verwenden F. Urban, B. Milder und C. Carruthers[4] die Farbstärke der $SbCl_3$-Reaktion

[1] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **88**, 58 (1948).
[2] Vgl. diese Z. **113**, 79 (1938).
[3] Biochemic. J. **37**, 425 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 768 (1944).
[4] Biochemic. J. **37**, 295 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 868 (1944).

in der Weise, daß sie die $^1/_2$ Min. nach Zugabe des Reagenses durch die Reaktionslösung während $1^1/_2$ Min. bei 620 mμ hindurchgehende Lichtmenge photoelektrisch bestimmen. Mit Hilfe bekannter Mengen von Vitamin A wird eine Eichkurve aufgestellt. Wird der aus der Reaktionslösung austretende Lichtstrahl geteilt, dann ist bei Verwendung eines Filters für 389 mμ auch die Bestimmung von Carotin möglich. Hierbei muß bei 0^0 gearbeitet werden. L. Acker.

Über eine empfindliche Vitamin B_1-Farbreaktion berichtet H. Wachsmuth[1]. Sein colorimetrisches Verfahren gründet sich auf die mit Folins Phosphormolybdänreagens und Na_2CO_3 eintretende Blaufärbung. Das Arseno wolfram molybdänreagens von L. Guglialmelli[2] ist noch empfindlicher und schwächt im Überschuß die Farbtiefe nicht. Das erste Reagens wird für 1–5 mg% B_1, das zweite für 0,5–1 mg% empfohlen. Die Genauigkeit wird mit 2–3% angegeben. L. Acker.

In seinen Versuchen zur Ausschaltung fremder reduzierender Stoffe bei der Bestimmung der Ascorbinsäure nach Tillmans geht R. Strohecker[3] davon aus, daß die Ascorbinsäure durch Kupferzusatz zerstört wird, so daß die Möglichkeit besteht, aus dem Reduktionsvermögen vor und nach Kupferzusatz die Ascorbinsäure zu bestimmen. Die Methode hat sich bei der Untersuchung von vitaminisierten Caramelbonbons bewährt. Die Substanz wird in so viel Wasser gelöst, daß etwa 10 ml 1 mg Ascorbinsäure enthalten. Diese Lösung (10 ml) wird nach Tillmans titriert, die gleiche Menge wird mit 40 ml einer Kupfersulfatlösung (0,39 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 1000 ml) versetzt, mehrmals umgeschüttelt und nach 2 Stunden titriert. Die Differenz gibt die Ascorbinsäure an. Die Erfassung der Dehydroascorbinsäure ist auf diese Weise nicht möglich. L. Acker.

Den Ascorbinsäuregehalt von Sanddornbeerensaft bestimmen C. Griebel und M. Rohkohl[4] durch das Reduktionsvermögen gegenüber $AgNO_3$ in folgender Weise: 2 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 3 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in einem Zentrifugenglas gemischt und nach einstündigem Stehen zentrifugiert. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit löst man das abgeschiedene Silber mit 1–2 ml HNO_3 (25%) und unterstützt das Auflösen durch Erwärmen in heißem Wasser. Der Inhalt wird einschließlich etwa vorhandenem Silberchlorid in einem Schälchen auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit dest. Wasser aufgenommen und mit 0,1 n NaCl-Lösung und einem Tropfen K_2CrO_4-Lösung bis zum Verschwinden der Silberchromatfärbung titriert. Die Anzahl ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, die von 100 g Untersuchungsmaterial reduziert werden, wird als Silberreduktionszahl bezeichnet. Die Methode hat eine erhebliche

[1] Meded. Kon. Vlaamsche Acad. Wetensch. **15**, 5 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 661 (1944).
[2] Vgl. diese Z. **98**, 295 (1934).
[3] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **88**, 12 (1948).
[4] Z. Lebensm.-Unters. u. -Forschung **88**, 2 (1948)

Streuung, ist also nur dort empfehlenswert, wo die Tillmanssche Methode wegen starker Färbung des Untersuchungsmaterials versagt. Gerbstoffe sowie Flavonfarbstoffe, auch Ameisensäure, reduzieren Silbernitrat in saurer Lösung nicht. L. Acker.

Eine Mikromethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs, die noch 0,005 γ N erfaßt, beschreiben D. Brüel, H. Holter, K. Linderstrøm-Lang und K. Rozits[1]. Zum Aufschluß dienen einseitig zugeschmolzene Röhrchen von 40 mm Länge und 1,8 mm l. W. Nach Einführen der Substanz werden 4 µl einer Lösung zugefügt, die in 100 ml 1 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 10 g K_2SO_4, 0,2 g Zucker und 5 ml konz. H_2SO_4 enthält. Die Wand darf dabei nicht benetzt werden. Nach Abdampfen des Wassers im Vakuumexsiccator (24 Std. bei 150 mm, dann 24 Stdn. bei 0,1 mm) wird mit der gleichen Sorgfalt 1 µl einer konz. H_2SO_4 zugegeben, die in 1 ml 10 mg Selen enthält. Die Aufschlußröhrchen werden in einem besonderen Fläschchen im Kupferblock auf 295° erhitzt. Nach 5–6 Stdn. ist der Aufschluß vollständig. Zur Destillation sind einseitig zugeschmolzene Röhrchen von 25 mm Länge und 4 mm l. W. vorgesehen, die innen mit Paraffin ausgekleidet sind. Die Übertragung der Aufschlußflüssigkeit in das Destillationsgefäß geschieht so, daß man mit Hilfe einer Pipette die Aufschlußflüssigkeit auf einer Paraffinplatte sammelt und mit der zum Ausspülen verwendeten Wassermenge (1 Tropfen) vereinigt; dann wird diese Flüssigkeit mit einer anderen Pipette aufgenommen und dem Destillationsgefäß zugeführt. Dabei erleichtern die hydrophoben Eigenschaften des Paraffins die quantitative Erfassung. Nach Zugabe von 9 µl 18 n Natronlauge werden sofort anschließend 45 µl Wasser und 7 µl 0,015 n H_2SO_4 so eingeführt, daß sie das Röhrchen abschließen und durch eine Luftblase von der alkalischen Flüssigkeit getrennt sind. Das Gefäß bleibt, durch eine Gummikappe verschlossen, $1^1/_2$ Stdn. bei 40° stehen. Dann gibt man 18 µl einer Mischung von 0,5 ml m/15 Na_2HPO_4-Lösung, 2 ml wäßriger, 0,04%iger Bromkresolblaulösung und 2,5 ml ausgekochten Wassers hinzu und titriert den Überschuß mit 0,01 n Salzsäure zurück. Die Methode erlaubt 0,1–1,0 γ N mit einer Genauigkeit von 0,005 γ N zu bestimmen. Fehler können besonders durch ungenügenden Aufschluß entstehen, ferner bei Überführung des Zersetzungsgemischs in das Destillationsgefäß und durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft. Die Mikrotechnik erfordert eine Reihe verschiedener Mikropipetten, die im Original eingehend beschrieben sind. Die Ergebnisse aus Blindversuchen und Bestimmungen in verschiedenen Testsubstanzen mit Angabe der mittleren Fehler sind in mehreren Tabellen festgehalten. L. Acker.

Bestimmungen von Pantothensäure und β-Alanin in tierischen und pflanzlichen Objekten mit einer neuen Methode geben N. Nielsen, V. Hartelins und G. Johansen[2] an. Ihre Methode berücksichtigt andere im biologischen Extrakt ebenfalls enthaltene Wuchsstoffe und wird daher als Kompen-

[1] Compt. rend. Carlsberg Ser. Chim. **25**, 289 (1946).
[2] Compt. rend. Carlsberg Ser. Phys. **24**, 97 (1945).

sationsmethode bezeichnet. Sie verwenden den bei der biologischen Bestimmung üblichen Teststamm Streptobacterium plantarum, sehen jedoch zwei Versuchsreihen vor, eine mit der optimalen, im besonderen Versuch vorher ermittelten Menge Panthothensäure (I), die andere ohne Pantothensäure (II). Die Nährlösung enthält im Liter 4 g Ammoniumacetat, 2 g KH_2PO_4, 0,4 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 10 g Glucose, 10 mg Ferricitrat, 10 mg $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$, 10 γ Aneurin, 20 γ p-Aminobenzoesäure und 250 ml Caseinhydrolysat, $p_H = 7$. Die Nährlösung wird mit einer bestimmten Menge einer Bakterienaufschwemmung geimpft, deren gleichbleibende Konzentration jeweils nephelometrisch überprüft wird. Die optimale Menge an Pantothensäure ist bei gleichbleibender Impfmenge konstant und unabhängig von Art und Menge etwa noch vorhandener Wuchsstoffe. Der zu untersuchende Extrakt wird in steigenden Mengen in Reagensgläser gegeben und mit Wasser auf 5 ml ergänzt. Die Gläser der Versuchsreihe II erhalten je 10 ml geimpfte Nährlösung. Dann werden zur Nährlösung pro Liter 25 γ d-Pantothensäure zugefügt und mit je 10 ml dieser Lösung die Gläser der Reihe I beschickt. Das nach 24stündigem Stehen bei 25° gebildete Bakterienwachstum wird nephelometrisch ausgewertet. Die Versuchsreihe I kann durch Pantothensäure keine Wachstumssteigerung mehr erfahren, wohl aber durch andere Wuchsstoffe, in der Reihe II wirken beide. Die beiden durch Auftragen der erhaltenen Bakterienkonzentrationen gegen die verwendeten Extraktmengen erhaltenen Kurven steigen verschieden stark an. Die Extraktmenge, bei der die beiden Kurven zusammenfallen, enthält gerade die optimale Menge an Pantothensäure.

Zur Bestimmung des β-Alanins wird ein nicht näher bezeichneter Hefestamm verwendet, der sowohl auf Pantothensäure als auch auf β-Alanin anspricht, wobei die optimale Menge in 15 ml Nährlösung 0,2 γ Pantothensäure oder 0,5 γ β-Alanin beträgt. Die Nährlösung enthält im Liter: 1 g KH_2PO_4, 0,7 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, 0,5 g NaCl, 0,4 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, 1 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 mg $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$, 50 g Saccharose, 0,2 γ Biotin, 50 γ Aneurin, 200 mg Glutaminsäure. Man ermittelt nun zuerst den Pantothensäuregehalt mit Streptobacterium plantarum und dann mit Hefe. Findet man mit Hefe höhere Werte, so enthält der Extrakt noch β-Alanin. Aus der Differenz der mit Streptobacterium plantarum (b) und mit Hefe (a) bestimmten Pantothensäure läßt sich die Menge an β-Alanin berechnen zu $\frac{(a—b) \cdot 0{,}5}{0{,}2}$ γ. Auch bei dem verwendeten Hefestamm wurden die optimalen Mengen an Pantothensäure und β-Alanin durch Zugabe anderer Wuchsstoffe nicht verändert. L. Acker.

Nomenklatur, Stöchiometrie und Analyse in der Pektinchemie. F. A. Henglein[1] behandelt zunächst Bezeichnung und Charakterisierung der in der Pektinchemie vorkommenden Stoffe. Wertvoll ist die gleichzeitige Angabe der englischen Fachausdrücke. Die allgemeine Pektinformel wird angegeben. Für die Analyse von Pektinpräparaten ist gemäß der Pektindefinition besonders wünschenswert: Feuchtigkeitsbestimmung (f%), Ermittlung der

[1] Makromol. Chem. 1, 70 (1947).

Zahl der freien und veresterten Carboxylgruppen bzw. der Gesamtzahl der vorhandenen COOH-Gruppen, also Gehalt an Pektinsäure und Methoxylgruppe, die Bestimmung des Aschegehaltes und der organischen Begleitstoffe (Ballaststoffe), Ermittlung des durchschnittlichen Molekulargewichtes bzw. Polymerisationsgrades, Prüfung auf Geliervermögen, Prüfung auf Acetyl- und P_2O_5-Gehalt, Ermittlung der Polymolekularität, wobei sich die Festlegung einer besonderen Buchstabenbezeichnung als sehr nützlich erwies. Ein Teil dieser Zusammenstellung und die in Frage kommenden stöchiometrischen Formeln müssen dem Original entnommen werden, ebenso die Tafel für die Umrechnung der Kennzahl n (das ist der Kettengliederbruch der freien Carboxylgruppen) in Äquivalentgewicht (Menge Reinpektin in Gramm, die 1 Grammäquivalent COOH-Gruppe = 45 g [44 g CO_2] enthält, gemäß der Formel: Äquivalentgewicht = 190/n — 14). Im einzelnen werden ermittelt: Der Feuchtigkeitsgehalt durch 16stündige Trocknung der Pektinprobe im Vakuum in der Fischer-Pistole bei 60–65°. In Abwesenheit von Chlor kann ebensolang bei 105° C im Trockenschrank getrocknet werden. Das getrocknete Pektin wird zur Aschebestimmung (b_A) verwendet. Das Unfiltrierbare (Unlösliche) findet man, indem man Pektinpulver in destilliertem Wasser auflöst, filtriert, das Filtrat eindampft und bei 60–70° 16 Std. lang in der Trockenpistole trocknet. Man erhält u% der Trockensubstanz. Die Grammäquivalente k_f nicht veresterter freier Carboxylgruppen bestimmt man durch Behandeln der Pektinprobe mit 60%igem, 5 Vol. % konz. HCl enthaltendem Alkohol. Der so erhaltene Brei wird im Büchner-Trichter mit Säure-Alkohol-Lösung bis zur Entfernung der Farbe und Metalle gewaschen. Das Waschen wird mit 60%igem Alkohol bis zur Entfernung der Chloride fortgesetzt, worauf nach einmaligem Waschen mit 95%igem Alkohol das Pektin an der Luft und dann in der Fischer-Pistole, wie schon beschrieben, getrocknet wird. Nach Abkühlung benetzt man 1 g dieses Pektins mit 2 ml Alkohol und fügt 300 ml destilliertes Wasser rasch unter starkem Rühren zu. Nach halbstündigem Stehen und gelegentlichem Umrühren titriert man mit 0,1n Natronlauge gegen Phenolphthalein bis zur schwachen Rotfärbung. Hierauf werden der Lösung 20 ml 0,5 n Natronlauge zugesetzt, worauf man die Probe 2 Std. bei Raumtemperatur stehen läßt. Dann gibt man 20 ml 0,5 n Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge zu Ende. So erhält man k_g, die Gesamtzahl der Grammäquivalente vorhandener Carboxylgruppen. Zur Bestimmung des Pektinsäuregehaltes wird das gelöste Pektin völlig verseift und die Pektinsäure mit HCl-Alkohol ausgefällt. Die gereinigte Pektinsäure wird in überschüssiger Natronlauge gelöst, worauf mit Säure zurücktitriert wird. Die Grammäquivalente Aldehydgruppen (a) im Reinpektin werden durch Neutralisieren einer etwa 1%igen Pektinlösung bestimmt, die mit dem Doppelten der erforderlichen 0,1n Jodlösung versetzt wird. Binnen 2 Min. fügt man tropfenweise unter kräftigem Rühren die 1,5fache Menge 0,1 n NaOH-Lösung zu. Nach 20 Min. säuert man schwach an und titriert zurück. „Jodzahl" ist die Anzahl ml 0,1 n Jodlösung, die 1 g Pektin verbraucht. Wegen Überempfindlichkeit kann die Methode nur für Differenzmessungen empfohlen werden. Der Acetylgehalt (e) wird durch Behandlung der Pektinlösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze gefunden, indem man die freie Essig-

säure durch Destillation entfernt, die gebildete geringe Menge Ameisensäure im Destillat mit heißer Chromschwefelsäure zerstört, und nach neuer Destillation mit 0,02n NaOH-Lösung titriert. Die organischen Begleitstoffe (b_B) errechnen sich aus der Differenz $b-b_A$, worin b die Differenz $p-p_R$ bedeutet. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes, sei es durch Messung des osmotischen Druckes, sei es durch Messung der spezifischen Viskosität, wird das Pektin in Nitratpektin übergeführt. 1 g des trockenen und zerkleinerten Pektins wird mit 150 ml rauchender Salpetersäure eine Stunde lang unter Rühren bei 20° nitriert. Man filtriert über Glaswolle und fällt das Nitratpektin durch Eingießen der Salpetersäurelösung in 5 Liter Wasser. Nach raschem Filtrieren wird mit viel destilliertem Wasser nachgewaschen und das Wasser abgepreßt. Hierauf behandelt man das Nitratpektin mit Methylalkohol, preßt wieder ab und trocknet nahezu auf dem Wasserbade. Durch völlige Trocknung wird das Nitratpektin in Aceton schlecht löslich. Die Kennlinie der Polymolekularität erhält man durch fraktionierte Fällung einer Pektinlösung mit Wasser-Alkohol-Gemischen steigenden Alkoholgehaltes. Zur Feststellung der Geliereinheiten, worunter x g Zucker verstanden werden, die 1 g Pektinsubstanz bindet, um ein Normalgelee (60 g Zucker auf 100 g Gelee) mit der Zerreißfestigkeit 200 g im Lüersschen Pektinometer zu liefern, werden Gelees (60 g Zucker auf 100 g Gelee von bestimmtem p_H-Wert) mit unterschiedlichem Pektingehalt hergestellt und deren Zerreißfestigkeit gemessen. Man gewinnt eine Kurve durch Auftragen der Zerreißfestigkeit auf der Ordinate, der Anzahl Gramm Pektin auf der Abszisse. Aus dem Kurvenbild kann die einer Zerreißfestigkeit von 200 g entsprechende Menge Pektin abgelesen werden. Die Geliereinheiten von Pektinlösungen lassen sich bestimmen, indem man verschiedene Mengen der Pektinlösung mit Wasser auf 15 g Lösung ergänzt und so zum Geleeansatz benutzt. Subjektive Fehler werden durch Verwendung von Schrot von 1 mm Korngröße für die Festigkeitsprüfung vermieden. Für Molekulargewichtsbestimmungen begnügt man sich meist aus Einfachheitsgründen mit der Bestimmung der Geleefestigkeit, da diese mit zunehmendem durchschnittlichem Molekulargewicht des Pektins ($\overline{M}$) steigt[1].

In der Kennzahl n besitzt man ein Maß für den Methoxylgehalt und das Molekulargewicht eines Grundmoleküls. Vom Methoxylgehalt hängen Geleefestigkeit und Geliergeschwindigkeit ab[2]. Zur Kennzeichnung eines Pektinpräparats sind erforderlich Reinheitsgrad, Kennzahl n, $\overline{M}$ und Kennlinie der Polymolekularität. H. Freytag.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Grütz. H. Freytag.

Ein Verfahren zur Bestimmung des wurzellöslichen Stickstoffs nach der Keimpflanzenmethode von H. Neubauer und seine Anwendung bei der Un-

[1] Olsen, A. G., R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg, N. M. Beach: Ind. eng. Chem. **31**, 1015 (1939).

[2] Schneider, G. G. und H. Bock: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1353 (1938).

tersuchung von Komposterden wird von H. Neubauer[1] beschrieben. Die Aussaat erfolgt in üblichen „Neubauerschalen" (zylindrische Glasgefäße von 11–11,5 cm ∅, also etwa 100 cm² Bodenfläche und ca. 7 cm Höhe). 100 g des zu untersuchenden Bodens werden mit 50 g Sand vermischt, in das gewogene Glasgefäß gebracht und mit 20 ml Wasser durchmischt. Auf diese Sand-Bodenschicht bringt man eine reine Sandschicht von 180 g trockenem Sand und nochmal ca. 40 ml Wasser. Darauf sät man in 100 markierte Pflanzstellen hochkeimfähige Roggenkörner, gibt obenauf 70 g trockenen Sand und befeuchtet mit 20 ml Wasser. Die so beschickten Glasgefäße werden gewogen und in einem Raum bei 20° C 14 Tage lang stehengelassen. Während dieser Zeit wird das Gewicht durch laufende Zugabe von Wasser konstant gehalten. Nach 14 Tagen erfolgt die Ernte und Analyse der Keimlinge. Die Sprosse werden auf einem Teller zerschnitten, in einen Kjeldahl-Kolben gegeben, mit 40 ml H_2O und 5 ml konz. H_2SO_4 übergossen. Nach 2stündiger Einwirkung wird der Kolben auf dem Wasserbad 4–5 Stunden erhitzt und zur Reduzierung der Nitrate mit 3 g Eisenpulver unter Zugabe von weiteren 5 ml H_2SO_4 versetzt. Am nächsten Tage wird der Kolben erneut etwa 2–3 Stunden erhitzt (Wasserbad). Der anschließende Aufschluß erfolgt in üblicher Weise nach Kjeldahl.

Die nach diesem Verfahren ermittelten Stickstoffmengen enthalten außer dem aus dem Boden aufgenommenen Stickstoff auch die aus den Körnern stammenden Stickstoffmengen. Durch „Blindbestimmungen", in denen die 100 g Boden durch 100 g Feinsand ersetzt werden, wird die Höhe des vorzunehmenden Abzuges ermittelt. Für die praktische Bodenuntersuchung ist die Auswertung der Bestimmung des wurzellöslichen Stickstoffs erst dann möglich, wenn durch Düngungsversuche im Freiland die nötigen Grundlagen geschaffen werden. Dagegen läßt sich das Verfahren zur Untersuchung von Komposten und kompostähnlichen Stoffen anwenden.

W. Grütz.

Untersuchungen über die colorimetrische Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkbedarfs im Boden stellte Fr. Tödt[2] an. Von den verschiedenen Methoden zur Erfassung des Kalkbedarfes sind die am zuverlässigsten, die eine genügend lange und intensive Behandlung der Bodenproben entweder direkt mit Kalk oder einem geeigneten Ca-Salz, wie Calciumacetat, vorschreiben. Die p_H-Werte der so hergestellten Bodenauszüge gestatten auf Grund von Tabellen direkt den für die praktische Landwirtschaft wesentlichen Kalkbedarf in kg/Hektar abzulesen. Durch Anwendung photocolorimetrischer p_H-Bestimmungen von Bodenauszügen ist es möglich, dieselben ebenso genau durchzuführen wie bisher auf elektrometrischen Wege. Vor Benutzung eines Indikators muß für photoelektrische p_H-Messungen eine Indikatoreichkurve aufgestellt werden.

Die Indikatoreichkurve gilt immer nur für eine bestimmte Apparatur, Schichtdicke und Indikatorkonzentration. Um die Eigenreaktion der Indikatoren auszuschalten, wird die Indikatorkonzentration auf 0,008% fest-

[1] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **37**, 97 (1946).
[2] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **37**, 222 (1946).

gelegt, die sich für die Messung mit dem LANGEschen Colorimeter als ausreichend erwies.

Für die Herstellung der Bodenauszüge wird zu dem abgewogenen Boden (100 g) etwa die Hälfte an festem Bariumsulfat und die abgemessene Menge (50 ml) an dest. Wasser bzw. n KCl- oder n Calciumacetatlösung hinzugefügt. Nach kräftigem Umrühren mit dem Glasstab bleibt die Mischung 10 Min. bzw. 24 Std. in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas stehen und wird dann filtriert. Hierauf gibt man zu dem klaren Bodenauszug ein Zehntel-Volumen Indikatorlösung, füllt die Lösung in die Meßküvette und mißt. Mit steigender Einwirkungsdauer der Extraktionsmittel steigen die Werte beim KCl-Auszug und H_2O-Auszug etwas an, beim Ca-Acetat bleiben sie gleich. W. GRÜTZ.

Über die Beziehungen zwischen Furfurol und schwefliger Säure und die analytische Bestimmung des Furfurols. THEODOR HÖPNER[1] erweitert seine Untersuchungen über die glucose-schweflige Säure[2] zunächst auf das in der Buchenablauge eine sehr wichtige Rolle spielende Furfurol. Die Beziehungen zwischen Furfurol und schwefliger Säure in ihrer Abhängigkeit von p_H-Wert, Zeit und Temperatur wurden klargestellt und zahlenmäßig festgehalten. Das entwickelte neue Verfahren gestattet bequeme Bestimmung des Furfurols in seinen wäßrigen Lösungen, wobei im Vergleich zur Bromid-Bromat-Titration sehr viel weniger Jod benötigt wird.

Analysen-Vorschrift: 4,753 g oder die dem Reinheitsgrad entsprechende Menge Natriummetabisulfit ($Na_2S_2O_5$) werden in einem 100 ml-Meßkolben mit so viel der zu untersuchenden Lösung versetzt, daß nicht mehr als 400 mg Furfurol vorhanden sind. Man füllt mit Wasser nur so weit auf, daß noch genügend Raum zur p_H-Wert-Einstellung bleibt, und fügt vorsichtig 0,1n Natronlauge bzw. Salzsäure zu, bis p_H 4 erreicht ist. Dann wird zur Marke aufgefüllt und der Kolben nach Umschütteln zur Gleichgewichtseinstellung 5 Min. bei 20° stehengelassen. Nunmehr wird in einen geeigneten ERLENMEYER-Kolben umgegossen und mit 10 ml n-Salzsäure rasch auf p_H etwa 1 (Tropäolin 00) angesäuert. Erst jetzt wird der Meßkolben mit wenig 0,1n Salzsäure nachgespült. Man titriert nun langsam mit 0,1n Chloramin gegen Jodstärke als Indikator bis zum ersten, kurze Zeit beständigen Umschlag in Blau, fügt einen Überschuß von festem Magnesiumcarbonat hinzu und titriert bis zur endgültigen Blaufärbung aus. Festes Magnesiumcarbonat muß bis zum Schluß vorhanden sein. Der Gesamtverbrauch an 0,1n Chloramin muß bei beiden Titrationen 100 ± 1 ml betragen, wovon wenigstens 20 ml auf die erste Titration entfallen müssen; sonst war die vorgelegte Furfurolmenge zu groß und das Ergebnis wird ungenau. Die in Gegenwart von Magnesiumcarbonat verbrauchten ml 0,1n Chloramin mal 4,8 ergeben die Menge an gebundenem Furfurol in mg. Die gefundenen Zahlen sind um den Spaltungsbetrag zu klein und mit den für die Gesamtkonzentration des Bisulfits $k_1 = 0{,}05$ angegebenen und der Furfurolkonzentration entsprechenden Faktoren zu multiplizieren. Diese sind aus der Tabelle S. 205 ersichtlich, worin f die Gesamtkonzentration des Furfurols in Mol/Liter bedeutet und Sp den Spaltungsbetrag in Prozenten. – Gefunden wurden vom Verf. stets 98,3% des eingewogenen Furfurols. Dies ist im Hinblick auf die leichte Veränderlichkeit des Furfurols verständlich. Bei Parallelbestimmungen betrugen die Abweichungen kaum mehr als 1 mg.

[1] Das Papier **1**, 102 (1947).
[2] Cellulosechem. **22**, 33, 77 (1944).

Bei der von JAYME und SARTEN[1] angegebenen Pentosanbestimmungsmethode mit HBr läßt sich das HÖPNERsche Verfahren gut anwenden, weil ein säurefreies Destillat entsteht. Für die Anwendung der Bromid-Bromat-Titration hat sich eine von HÖPNER erprobte Arbeitsvorschrift, die die teilweise Neutralisation des unter Benutzung von HCl gewonnenen Destillats vermeidet, noch vor der oben erwähnten Arbeit[1] bewährt. Die Apparatur für die HCl-Destillation wurde ähnlich wie bei den vorgenannten Autoren[1] vervollkommnet, aber mit einfachen Labormitteln. Furfurolverluste wurden z. B. durch einen Wasserverschluß verhindert.

für $k_1 = 0{,}05$ (entsprechend 0,05 Mol)

f	Sp %	Faktor
0,05	8,90	1,098
0,04	4,80	1,050
0,03	2,80	1,029
0,02	1,94	1,020
0,01	1,47	1,015
0,008	1,40	1,014
0,006	1,33	1,014
0,004	1,29	1,013
0,002	1,25	1,013
0,001	1,25	1,013
0,0001	1,00	1,010

Zur Vermeidung der teilweisen, aber nicht zur geeigneten Säurekonzentration führenden Neutralisation des Destillats (Anwendung von HCl) bei der Bromid-Bromat-Titration und zur Vermeidung von Zersetzungserscheinungen wird das zweite Destillat (100 ml) auf das 5fache Volumen mit Wasser verdünnt. Die Reaktionsbeschleunigung wird durch Verkürzung der Reaktionsdauer auf 2 Min. ausgeglichen. Die richtige Temperatur von 19–20° stellt sich meist von selbst ein. Der Einfluß des Gesamtvolumens, des Überschusses von 10–20 ml 0,05 n Bromat-Lösung sowie der Temperatur wurde zugleich mit der HCl-Konzentration und Reaktionsdauer berücksichtigt. Die genaue Arbeitsvorschrift mit HCl wird vom Verf. auf Wunsch zur Verfügung gestellt (TH. HÖPNER, Zentrallaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke).

Kurz wird die Barbitursäurefällung (im Hinblick auf den Vergleich der Ergebnisse mit jenen der Titration) behandelt. Man erhält befriedigende Resultate, wenn man mit einer konstanten Korrektur von 9,5 mg, bei einem Gesamtvolumen von 500 ml in 13%iger Salzsäure rechnet und die Mindestmenge des zu ermittelnden Furfurols zu 50 mg ansetzt. Bei geringeren Konzentrationen hilft Zusatz von reiner Xylose bei der Destillation (zweckmäßig 100 mg). Umrechnungsfaktor von Furfurol auf Xylose 1,75 bis 1,77 (in Übereinstimmung mit C. KULLGREN und HILDING TYDÉN[2]. Das Verfahren bewährte sich bei Bestimmung des Restpentosans in Alphacellulosen.

H. FREYTAG.

Die Sulfanilsäure als Holzschliffreagens in verschiedenen Anwendungsformen. AUGUST NOLL[3] beschreibt den Sulfanilsäure-Reagensstift, die -Reagenstinte und das -Reagenspapier. Die zu prüfenden Papiere werden mit Wasser befeuchtet und an gleicher Stelle mit dem Stift bestrichen. Holzschliffgegenwart verrät sich sofort oder nach Sekunden durch intensive Gelbfärbung. Die Tinte läßt sich mit gewöhnlichen Federn auftragen. Be-

[1] Biochem. Z. **308**, 109 (1941); **310**, 1 (1941); **313**, 78 (1941).

[2] „Über die Bestimmung von Pentosanen", Stockholm 1929 (Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar Nr. 94); vgl. diese Z. **82**, 333 (1930).

[3] Das Papier **1**, 57 (1947).

urteilung der Färbung erst nach 5 Min. Die gut angefeuchteten Reagenspapiere werden zwischen 2 Lagen der zu prüfenden Papiere gelegt und leicht mit der Hand angepreßt, wodurch sich die Sulfanilsäure aus dem Reagenspapier auf das zu prüfende Papier überträgt. H. FREYTAG.

Ersatz der FEHLINGschen Lösung durch eine neue einheitliche Reagenslösung. Bei Massenuntersuchungen erweist sich die FEHLINGsche Lösung umständlich und zeitraubend, von der geringen Haltbarkeit abgesehen, weshalb AUGUST NOLL[1] unter Verwendung mehrwertiger Alkohole (Glycerin, Thiodiglykol, Triäthanolamin, Mannit usw. sowie von Salzen der Trilonreihe) in Verbindung mit $CuSO_4$ und NaOH Reagenslösungen zusammenstellte und erprobte, die lange Haltbarkeit aufweisen (eisenfreies dest. Wasser!) und die FEHLINGsche Lösung hinsichtlich der Handhabung übertreffen. Im Vergleich zu ihr sind die erhaltenen Werte mit der komplexen Kupfer-Triäthanolamin-Lösung sehr gut übereinstimmend und reproduzierbar. Die an Zellstoffen gewonnenen Erfahrungen sind gleichwertig jenen bei Bestimmung der Reduktionssubstanz der Sulfitablaugen. Die Reagenslösung wird durch Auflösen von 30 g Kupfersulfat und 150 g Triäthanolamin (beide reinst) in 400 ml dest. Wasser in einem 1 Liter-Meßkolben gewonnen. NaOH reinst wird gesondert in 200 ml Wasser gelöst, der ersten Lösung zugefügt und das Ganze gut durchgemischt. Bei 20°C wird auf 1 Liter aufgefüllt. In dunkler Flasche ist diese Lösung monatelang haltbar. Die Bestimmung der Kupferzahl von Zellstoffen erfolgt nach der Einheitsmethode gemäß Merkblatt 8 des Fachausschusses für Faserstoffanalysen. Verf. gibt eine tabellarisch vergleichende Übersicht über Zusammensetzung und Dosierung der Reagenslösungen zur Kupferzahlbestimmung. H. FREYTAG.

Bei der Umwandlung von 2,3-Butylen-glykol in Acetylmethylcarbinol bei bakterieller Gärung benutzten DAVID PARETSKY und C. H. WERKMAN[2] zur Bestimmung der erstgenannten Substanz eine Modifikation der Methode von M. C. BROCKMANN und C. H. WERKMAN[3]. Zu 50 ml der Gärungsflüssigkeit werden 10 g entwässertes Natriumsulfat, etwas trockenes Phenolphthalein und 10 ml n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegeben. Hierauf wird bis zur Sättigung des Rückstandes an Natriumsulfat destilliert. Sodann destilliert man das 12–14fache in einen 300 ml-Meßkolben. Ein aliquoter Teil des Destillats mit nicht mehr als 0,6 mg Glykol wird mit KJO_4-H_2SO_4-Reagens oxydiert und der gewonnene Aldehyd in eine frisch bereitete 1,5%ige Natriumbisulfit-Lösung destilliert. Das überschüssige Bisulfit wird mit Jod entfernt, und der Aldehyd-Bisulfit-Komplex durch Zugabe von trockenem Natriumbicarbonat zersetzt. Das freie Bisulfit wird mit verdünnter Jodlösung titriert. Da jedes Molekül Acetylmethylcarbinol 1 Molekül Aldehyd bei der Oxydation liefert, muß der Wert für das 2,3-Butylenglykol durch Abzug des halben Carbinolwertes vom beobachteten Carbinol- und Glykolwert errechnet werden. Das bei der Wasserdampfdestillation übergehende Carbinol wurde ermittelt, indem 10–20 ml angenähert 0,2 mol

[1] Das Papier **1**, 109 (1947).
[2] Arch. Biochemic. **14**, 11 (1947).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 206 (1933); vgl. diese Z. **97**, 215 (1934).

$NH_2OH \cdot HCl$-Lösung in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben werden und ein Tropfen einer 1%igen Bromphenolblaulösung zugefügt wird. Diese Lösung wird nun mit 0,05 n Lauge bis zum Auftreten der Lavendelfarbe titriert. Nun werden zwei Tropfen des gleichen Indikators zu 50 ml eines aliquoten Teils des Wasserdampfdestillats zugefügt und diese Menge teilweise bis zum ersten Auftreten einer hellen Lavendelfarbe neutralisiert. Die $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung wird jenem äquivalenten Teil des Destillats zugegeben und nach 30–45 Min. mit 0,05 n Natronlauge bis zum gleichen Endpunkt titriert. Diese Methode ist ebenso einfach, empfindlich und genau wie die $FeCl_3$-Oxydationsmethode. Verbindungen mit Ketogruppen stören. Das Verfahren beschränkt sich auf farblose, verdünnte Lösungen. H. Freytag.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

A. Kurtenacker.

Literatur. Autenrieth-Keller: *Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in Chemischen und Pharmazeutischen Laboratorien.* Siebente, vermehrte und verbesserte Auflage von o. Prof. Dr. O. Keller. XX, 283 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947. Preis geb. DM 12,50, brosch. DM 11,—.

Auch in der jetzt vorliegenden 7. Auflage erfuhr die Anordnung des Stoffes keine wesentlichen Änderungen gegenüber den früheren Auflagen[1]. Das Werk enthält also nach einem allgemeinen Abschnitt über die Durchführung von Gewichtsanalysen eine Fülle von Arbeitsvorschriften für die gewichtsanalytische Bestimmung und Trennung der Metalle und der wichtigsten Anionen, anschließend werden Beispiele für die Untersuchung von Mineralien und Silicatgesteinen gebracht. Ein Abschnitt über die Anwendung besonderer organischer Fällungsreagenzien beschließt den gravimetrischen Teil. In dem ausgedehnten Kapitel Maßanalyse finden sich zahlreiche Beispiele für die Anwendung der Alkalimetrie, Acidimetrie, Oxydimetrie, Jodometrie und Fällungsmaßanalyse. Ein Abschnitt über die Cerimetrie ist gegenüber der letzten Auflage neu hinzugekommen. Die im Deutschen Arzneibuch enthaltenen volumetrischen Bestimmungsverfahren für pharmazeutische Präparate sind vollständig angeführt. Aus dem Gebiete der angewandten Chemie werden Untersuchungsverfahren der Fette, Balsame und ätherischen Öle, außerdem Analysenmethoden der natürlichen Wässer behandelt. Der folgende Abschnitt über optische Methoden (Polarimetrie, Colorimetrie, Refraktometrie) ist neu bearbeitet und zum Teil gegenüber der letzten Auflage erweitert worden. Das letzte Kapitel enthält eine Übersicht über die elektroanalytischen Bestimmungsmethoden.

Man darf aus dem Umstande, daß der Autenriethsche Leitfaden der quantitativen Analyse nun schon in der 7. Auflage erscheint, auf die Nützlichkeit und Beliebtheit des Werkes schließen[2].

[1] 6. Aufl. vgl. diese Z. 118, 131 (1939/40).

[2] Auf einen kleinen Druckfehler sei hingewiesen: Die S. 130 zweimal zitierten Autornamen lauten G. Spacu und M. Kuraš und nicht G. Spaen u. M. Kuvaš.

Ludwig Medicus: *Einleitung in die chemische Analyse. Zweiter Band: Kurze Anleitung zur Maßanalyse mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des Erg.-B. 6.* Dreizehnte, verbesserte Auflage, bearbeitet von Walter Poethke. XII, 277 Seiten mit 7 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947. Preis brosch. DM 9,—.

Der „Medicus" hatte in seiner im Jahre 1942 erschienenen zwölften Auflage eine grundlegende Umarbeitung erfahren[1] und war in diesem den Zeitbedürfnissen angepaßten, neuen Gewande schnell vergriffen. Die bereits im Jahre 1944 fertiggestellte 13. Auflage konnte wegen der Kriegs- und Nachkriegsschwierigkeiten erst jetzt gedruckt werden. Grundsätzliche Änderungen waren für diese Auflage nicht notwendig. Man wird es aber begrüßen, daß der Herausgeber, Dozent Dr. Walter Poethke, eine Reihe von inzwischen wichtig gewordenen Analysenmethoden neu aufnahm, wie z. B. die Oxydationsverfahren mit Permanganat in alkalischer Lösung von Stamm, die Jodidbestimmung nach dem Jodcyanidverfahren von R. Lang, die Bestimmungsmethoden von Metallen mit 8-Oxychinolin, die Verdrängungstitration von Ammoniumsalzen mit Formaldehyd, ferner einige Verfahren, die speziell für die Pharmazie von Bedeutung sind, wie die Bestimmung von Jod in Schilddrüsen und die Bestimmung des Phosphors in der Phosphorlösung.

Auffallend ist, daß die Indices der chemischen Formeln in Zeilenhöhe und nicht, wie üblich, etwas tiefer gesetzt sind. Es ist ein Zeichen der Zeit, daß die Druckerei die gebräuchliche Schreibweise nicht durchführen konnte.

Die dreizehnte Auflage des Medicus-Poethke wird zweifellos dieselbe günstige Aufnahme finden wie die vorangegangene zwölfte Auflage.

A. Kurtenacker.

[1] Vgl. diese Z. 125, 383 (1943).